N° d'ordre : 308

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 3689

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian VIDAL

Contribution à l'étude de l'évolution des systèmes.

Soutenue le 24 novembre 1970, devant la Commission d'Examen :

M. A. MARCHAND	Président du Conseil Transitoire de Gestion de la Faculté des Sciences de Bordeaux	*Président.*
M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut	*Examinateurs.*
M. M. MAGAT	Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay	
M. M. NICLAUSE	Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy	

— 1970 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0019

N° d'ordre : 308

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 3689

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian VIDAL

Contribution à l'étude de l'évolution des systèmes.

Soutenue le 24 novembre 1970, devant la Commission d'Examen :

M. A. MARCHAND	Président du Conseil Transitoire de Gestion de la Faculté des Sciences de Bordeaux	*Président.*
M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut	*Examinateurs.*
M. M. MAGAT	Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay	
M. M. NICLAUSE	Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy	

— 1970 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de Bordeaux

—

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Président du Conseil Transitoire de Gestion : M. MARCHAND

Professeurs honoraires :

M. KASTLER..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs :

M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la Physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique

M. MARCHAND..... Chimie
M. LALANDE..... Chimie appliquée
M. GOTTIS..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU..... Chimie
M. CARDO..... Psychophysiologie
M. ROCH..... Physique
M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN..... Chimie
M. VALADE..... Chimie organique
M. SURDIN..... Automatique
Mlle LAFFITTE..... Physique
M. CLIN..... Géologie
M. DESTRIAU..... Chimie
M. BOTHOREL..... Chimie
M. BLONDEL..... Mathématiques
M. LOCHET..... Physique
M. LASCOMBE..... Chimie
M. RIMPAULT..... Physique théorique
M. ANDRE..... Zoologie et physiologie animale
M. AUROUZE..... Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU..... Informatique
M. FRESNEL..... Calcul infinitésimal
M. MURAOUR..... Océanographie
M. SIMONOFF..... Radiochimie
M. SOURISSEAU..... Chimie
M. VINDT..... Biologie végétale
M. REGNIER..... Mathématiques
M. BARAUD..... Chimie biologique
M. PETIT..... Physique corpusculaire
M. EMBERGER..... Géologie
M. CHARRU..... Physique
M. BARETS..... Biologie animale
M. PINEAU..... Chimie
M. LEVEQUE..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU..... Physique
M. MENNRATH..... Physique
M. BOUAS-LAURENT..... Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P..... Chimie oenologique
Mlle DUTRIEU..... Physiologie animale
M. MOYES..... Géologie
M. BERNET..... Génétique
M. LUTZ..... Botanique
M. MOULINES..... Chimie
M. POUCHARD..... Chimie minérale
M. DRESS..... Mathématiques
M. ARTOLA..... Mathématiques
M. MENDES-FRANCE..... Mathématiques
M. N..... Astronomie
M. N..... Physique générale
M. N..... Biochimie

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT	Physique
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. LESCA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. DE MATHAN... suppléé par M. DAMEY	Mathématiques
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques
M. KLINGEBIEL	Géologie
M. BOUCHET	Informatique
M. GEORGES	Physique du solide
M. JOLY	Informatique
M. N	Physique
M. N	Biophysique

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

Monsieur le Professeur PACAULT, Directeur du Centre de Recherches Paul PASCAL, a été, véritablement, la source de ce travail. Je lui suis redevable, en effet, d'une grande part de ma formation, à la fois comme étudiant et comme chercheur. C'est lui, également, qui, à partir de réflexions personnelles, m'a proposé ce sujet de recherche original et m'a permis, par son aide, par ses critiques, par ses suggestions, d'en mener l'étude à bien.

En témoignage de ma très profonde gratitude, je lui dédie cette thèse.

Monsieur le Professeur MAGAT a bien voulu accepter de parrainer ce travail au C.N.R.S., me faisant ainsi un très grand honneur, auquel il a ajouté, encore, en prenant place au sein du jury. Pour tout cela, je lui exprime ma très vive reconnaissance.

De nombreuses discussions, parfois passionnées, avec Monsieur le Professeur MARCHAND m'ont beaucoup stimulé, tout au long de ces recherches. Pour l'aide efficace qu'il m'a apportée de la sorte, je lui adresse mes remerciements les plus chaleureux.

Par sa présence, Monsieur le Professeur NICLAUSE a manifesté l'intérêt qu'il portait à cette étude. C'est avec reconnaissance que je le remercie de sa participation au jury.

Toute la partie expérimentale de cette étude n'aurait pu être menée à bien sans le concours des techniciens du Centre de Recherches Paul PASCAL, dont l'ingéniosité et l'habileté - en particulier, celle des verriers, Messieurs DUFFOUR et JOYEUX - ont été déterminantes. Ce travail est aussi le leur.

Madame DUPART et Monsieur LAMBERT ont pris une part très active à la réalisation des expériences sur la synthèse du gaz bromhydrique. Je leur adresse mes remerciements amicaux pour l'ardeur et la compétence dont ils ont fait preuve à cette occasion.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : *EXEMPLES D'ECHELLES DE TEMPS PROPRE*

Chapitre I : TEMPS ORGANIQUE

I) THEORIE DE BACKMAN 7

1. Définition du temps organique

2. Propriétés du temps organique

II) DISCUSSION 12

III) CONCLUSION 16

Chapitre II : TEMPS PHYSIOLOGIQUE

I) TRAVAUX DE LECOMTE du NOÜY 19

1. Cicatrisation des plaies

2. Culture des tissus

II) LE TEMPS PHYSIOLOGIQUE 23

III) DISCUSSION 24

IV) CONCLUSION 30

Chapitre III : TEMPS COSMOLOGIQUE

I) RELATIVITE CINEMATIQUE 34

II) LES DEUX ECHELLES DE TEMPS 36

III) CONCLUSION 38

Chapitre IV : TEMPS THERMODYNAMIQUE

I) DEFINITION DU TEMPS THERMODYNAMIQUE 41

II) EXEMPLES D'APPLICATION 43

III) CONCLUSION 46

DEUXIEME PARTIE : *ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES*

Chapitre I : UNE PHENOMENOLOGIE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES

I) DEFINITIONS 51

II) CONDITIONS ET DESCRIPTION DE L'EVOLUTION . 53

III) PHENOMENOLOGIE 55

IV) APPLICATION 60

Chapitre II : COMPARAISON AVEC LA CINETIQUE CHIMIQUE FORMELLE

I) REACTIONS AVEC ORDRE 64

II) REACTIONS COMPLEXES 65

III) REACTIONS EN MILIEU HETEROGENE 67

IV) CONCLUSION 68

Chapitre III : APPLICATION EN CINETIQUE CHIMIQUE

I) DEFINITION DE L'ORIGINE DU TEMPS 72

II) PHOTOREDUCTION DE L'IODE 74

III) SYNTHESE DU METATITANATE DE BARYUM 77

IV) EVOLUTION DU FER 81

V) OXYDATION DU TUNGSTENE 83

Chapitre IV : CONCLUSION

Bibliographie de la deuxième partie 89

TROISIEME PARTIE : *SYNTHESE DU GAZ BROMHYDRIQUE*

Chapitre I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I) EXPERIENCE DE BODENSTEIN ET LIND. 93

II) INTERPRETATION THEORIQUE. 96

Chapitre II : ANALYSE DES TRAVAUX DE BODENSTEIN ET LIND

I) ETUDE DU PARAMETRAGE DE BODENSTEIN ET LIND 105

II) ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE. 110

1. Définition du système et de son évolution

2. Application

a) Pression

b) Température

3. Comparaison avec l'équation cinétique

4. Paramétrage conforme à la phénoménologie

III) CONCLUSION. 125

Chapitre III : METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

I) PRINCIPE. 127

II) APPAREILLAGE. 128

1. Four

2. Spectrophotomètre

3. Cellule de mesure

III) PROTOCOLE EXPERIMENTAL. 133

1. Remplissage du réacteur

2. Cinétique

3. Dosage

IV) RESULTATS 138

1. Présentation

2. Précision et reproductibilité

Chapitre IV : ETUDE DE NOS RESULTATS

I) ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE. 145

II) EQUATION DE BODENSTEIN ET LIND. 151

1. Méthodologie

a) Equations intégrales

b) Equation différentielle

2. Application

a) Equations intégrales

b) Equation différentielle

3. Conclusion

III) CONCLUSION. 171

Bibliographie de la troisième partie 173

CONCLUSION

APPENDICE I : *CALCULS DE MOINDRES CARRES*

I) DETERMINATION DES PARAMETRES k *ET* m *DE L'EQUATION DE BODENSTEIN ET LIND.* 183

II) DETERMINATION DES PARAMETRES k ET m DE L'EQUATION : $kt = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^m}$ 187

III) APPLICATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX . . . 189

APPENDICE II : *RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BODENSTEIN ET LIND.* 191

APPENDICE III : *RESULTATS EXPERIMENTAUX DE CE TRAVAIL* . . 197

APPENDICE IV : *ANALYSE DES TRAVAUX DE J. SULLIVAN*

I) RECHERCHES SUR LA REACTION $H_2 + I_2$. 236

II) RECHERCHES SUR LA REACTION $H_2 + Br_2$ 240

Bibliographie de l'appendice IV. 243

INTRODUCTION

"Et tous nos encombres, si nous parvenons bien à en retrouver les origines, découlent en somme de ce que l'on ne connaît pas l'usage du temps."

DANTE ALIGHIERI
"Convivio"

Depuis toujours, le Temps est apparu à l'Homme comme une entité à part, à la fois insaisissable et incompréhensible, comme le bras de la Providence en quelque sorte. Dans l'un de ses sonnets, SHAKESPEARE affirme :

"Contre la faux du temps, rien ne peut te défendre"

exprimant, ainsi, le caractère quasi-surnaturel du temps. La mythologie grecque ne nous le dépeint-elle pas, d'ailleurs, sous les traits du cheval ailé, CHRONOS ?

Certes, au-delà du mythe, toutes les sociétés humaines, à partir d'un certain niveau de développement, ont appris à mesurer le temps et, dans ce but, ont construit les appareils les plus variés, établi les calendriers les plus divers. Mais, la nature du temps n'en est pas moins restée profondément mystérieuse, et, aujourd'hui même, nous ne savons pratiquement rien de ses caractères ontologiques. Notre civilisation, dont le développement scientifique prodigieux a déjà détruit tant de mythes, n'a pas encore fait de progrès marquant à cet égard, mais elle aborde peu à peu cette question.

Pour que le temps ait véritablement droit de cité dans le domaine de la Science, il a fallu attendre GALILEE et NEWTON, c'est-à-dire l'apparition de la Mécanique classique. Cette discipline a forgé une notion du temps exempte de tout caractère métaphysique : celle d'une grandeur universelle et absolue, que DESCARTES aurait qualifiée de *rex extensa* par excellence. La théorie de l'Electromagnétisme n'a pas apporté de changement à cette notion,qui a véritablement régné, peut-on dire, de la Renaissance jusqu'à la fin du XIXème siècle. Cependant, le temps absolu de NEWTON impliquait nécessairement un espace, lui aussi absolu, le fameux "Ether", que l'expérience de MICHELSON devait réduire à néant. Dès lors, le temps n'a plus été cette grandeur intangible, mais est devenu la quatrième dimension d'un nouvel espace, quand EINSTEIN eut développé la théorie de la Relativité.

En fait, cette théorie a conservé une notion du temps assez proche de celle de NEWTON. Certes, le temps n'est plus une grandeur, ni universelle, ni absolue ; mais il reste élément d'un référentiel servant à décrire l'Univers. A ce titre, il garde un caractère continu, comme dans la Mécanique classique. Aussi, le problème de la nature ontologique du temps n'a-t-il pas été nettement posé par la théorie de la Relativité, malgré certains résultats troublants auxquels elle conduisait (paradoxe de LANGEVIN), et c'est à la Physique atomique qu'est revenu, sans aucun doute, le mérite d'avoir soulevé complètement la question. La description de l'Univers proposée par cette discipline a rendu nécessaire, en effet, la définition à l'échelle du monde microphysique des concepts couramment utilisés à l'échelle humaine, avec toutes les difficultés que l'on connaît. D'où, en particulier,cette interrogation : qu'est-ce que le temps au niveau d'une particule ? Question dont nous ignorons encore la réponse. Il n'est pas impossible, par exemple, de concevoir que le temps soit une grandeur macroscopique, au même titre que la température : il serait alors de nature purement statistique, lié aux intéractions entre particules, et dépourvu de signification à leur échelle.

C'est ainsi que le développement de la physique contemporaine a conduit l'homme de science à s'interroger sur la nature du temps. De nos jours, de nombreux scientifiques, venant des horizons les plus divers, expérimentateurs ou théoriciens, tentent d'explorer ce domaine encore inconnu. Une "International Society for the

study of time" a été créée en 1966. A travers les volumineux comptes rendus de son premier congrès s'exprime une véritable prise de conscience collective des chercheurs en face de ce problème. Depuis une dizaine d'années déjà, plusieurs ouvrages, entièrement consacrés à une approche scientifique du sujet, ont même été publiés. Aujourd'hui, la nature ontologique du temps constitue une des grandes énigmes que la Science veut résoudre. C'est à l'intérieur de ce courant de pensée que s'inscrit le travail présenté ici.

Pour l'expérimentateur, l'étude du temps passe par celle des objets ou des êtres subissant des transformations qu'il doit non seulement décrire, mais aussi analyser,pour essayer de dégager un fil conducteur. Comme,jusqu'à présent, aucun cadre mathématique n'existait[(a)] à cet effet, chaque discipline a créé ses propres modèles. C'est ainsi, par exemple, que dans le domaine de la Chimie - qui nous intéresse plus particulièrement - s'est développé depuis la fin du XIXème siècle ce que l'on a appelé la cinétique chimique. Bien entendu, la description et l'analyse des "phénomènes évolutifs" nécessitent déjà une définition, au moins approximative,de la notion de temps utilisée. Tâche moins aisée qu'il n'y paraît au premier abord, car on se trouve confronté alors au vieux problème de la poule et de l'oeuf posé par les Grecs. Est-ce le temps, ou bien l'évolution, qui doit être considéré comme l'élément originel ? Autrement dit, le temps, admis comme une réalité objective, sert-il à caractériser l'évolution ? Ou bien,tout au contraire, est-ce l'évolution qui confère son sens à la notion de temps ? L'attitude la plus généralemement adoptée est, on le sait, celle qui correspond à la première de ces deux questions. Les phénomènes évolutifs sont décrits, dans leur presque totalité, à l'aide d'un temps existant par lui-même, mesurable par la révolution des astres, le mouvement d'un pendule, la fréquence d'émission d'un atome, etc. Mais, on peut également définir le temps

(a) *La situation à cet égard est en train d'évoluer, puisque les mathématiciens se penchent, eux aussi, sur la question, et tentent, à l'heure actuelle, d'élaborer une "théorie des systèmes évolutifs" (VOGEL).*

par l'évolution. Cette façon de procéder, beaucoup plus rare il est vrai, a cependant été retenue quelquefois[(a)]. Ce faisant, on remplace le paramètre physique temps, quasi-universel, précédent par une multitude de grandeurs temporelles, liées à chaque type d'évolution rencontré. En contre-partie, on peut s'attendre à ce que la description obtenue ainsi soit, dans chaque cas, beaucoup plus simple, puisqu'elle fait appel à une variable définie par l'évolution étudiée, et non à un temps étranger au phénomène. Par conséquent, ce qui est perdu d'un côté, du point de vue de la simplicité, est regagné de l'autre. Pour enrichir notre connaissance, il semble en tout cas intéressant d'emprunter, maintenant, la seconde démarche, dans la mesure où elle a été, jusqu'ici, presque complètement négligée. C'est ce que nous nous sommes proposé de faire dans le domaine de la cinétique chimique.

La cinétique a pour but de décrire, en fonction du temps, les transformations dont les systèmes chimiques sont l'objet. C'est donc une discipline pour laquelle la notion de temps est fondamentale. Jusqu'à maintenant, tous les travaux réalisés en la matière l'ont été à partir de la conception traditionnelle du temps. On peut même dire que le temps considéré est celui de la mécanique newtonienne, dans la mesure où aucun phénomène relativiste n'est perceptible. Ceci s'exprime au travers du formalisme de VAN'T HOFF, utilisé par les cinéticiens. Dans cette échelle de temps les lois d'évolution observées expérimentalement sont, bien souvent, complexes et d'une interprétation délicate. Comme nous le disions un peu plus haut, nous avons pensé qu'il fallait au moins tenter d'explorer l'autre voie d'approche, c'est-à-dire définir le temps par l'évolution du système chimique. Ceci nous a conduit à développer l'étude d'une description phénoménologique des systèmes physico-chimiques, proposée en 1967 par PACAULT, et à l'appliquer à quelques cas particuliers. C'est cette entreprise qui constitue l'objet des recherches exposées dans ce mémoire.

(a) *La première partie de ce mémoire est consacré à l'exposé des tentatives réalisées en ce sens, venues à notre connaissance.*

PREMIERE PARTIE

EXEMPLES D'ECHELLES DE TEMPS PROPRE

Les travaux présentés dans cette première partie touchent à des domaines très variés de la Science : biologie, physiologie, cosmologie, thermodynamique. Bien entendu, les notations diffèrent beaucoup d'une discipline à l'autre. Malgré tout, il ne nous a pas paru opportun de mettre sur pied un système de notations unique, qui aurait rendu la consultation des travaux cités malaisée. Chaque travail a donc été présenté indépendamment dans un chapitre formant un tout, comportant sa bibliographie et son système de notations en fin de texte.

- Chapitre I -

TEMPS ORGANIQUE

C'est à la suite de nombreuses études de biométrie que BACKMAN {5} a donné, en 1939, une description analytique de la croissance, faisant appel à une variable temporelle particulière, "le temps organique", selon le vocable employé par cet auteur. Il s'agit de remplacer le temps universel ou sidéral t, dont nous avons l'habitude, par une variable x, reliée à t, caractéristique de l'organisme dont on étudie le développement. Cette transformation conduit, d'une part, à une simplification des lois de croissance et permet, d'autre part, d'effectuer des comparaisons entre espèces, comme nous allons le voir.

I) THEORIE DE BACKMAN

1. Définition du temps organique

La notion de temps organique repose entièrement sur une formule empirique proposée en 1931 par BACKMAN {1} pour décrire la croissance des êtres organisés, animaux ou végétaux, et dont voici l'expression :

$$\frac{dy}{dt} = \exp\left[s_o + s_1 \cdot \log t + s_2 \cdot (\log t)^2\right] \qquad \text{I-1}$$

y : taille moyenne d'un individu à l'instant t

s_o, s_1, s_2 : paramètres caractéristiques de l'espèce étudiée

Si l'on désigne par h la vitesse de croissance $\frac{dy}{dt}$, on peut encore écrire :

$$\log h = k_o + k_1 \cdot \log t + k_2 \cdot (\log t)^2 \qquad \text{I-2}$$

BACKMAN transforme à nouveau l'expression ci-dessus pour la rendre plus aisément maniable. On s'aperçoit facilement qu'il existe un temps t_m pour lequel la vitesse de croissance h_m est maximale :

$$\log t_m = -\frac{k_1}{2k_2} \qquad \log h_m = k_o - \frac{k_1^2}{4k_2}$$

En prenant t_m pour unité de temps et h_m pour unité de vitesse, c'est-à-dire en posant :

$$H = \frac{h}{h_m} \qquad T = \frac{t}{t_m}$$

la loi de croissance prend la forme très simple suivante :

$$\log H = k_2 \cdot (\log T)^2 \qquad \text{I-3}$$

A priori, la formule donnée par BACKMAN a, bien sûr, l'inconvénient de faire appel à trois paramètres dont la signification biologique reste inconnue ; aucune interprétation physiologique des phénomènes de croissance n'a permis d'aboutir à cette loi. Par contre, elle exprime avec succès nombre de résultats de biométrie là où des fonctions plus anciennes, comme celles de GOMPERTZ (1825) ou de VERHULST (1845), avaient échoué {4}.

Comme nous le voyons, quelle que soit la forme adoptée (I-1, I-2 ou I-3), c'est toujours le logarithme du temps t qui intervient[(a)]. Ceci n'est sans doute pas étranger à l'importance du domaine d'application de cette fonction et conduit à penser que, tout

(a) *BACKMAN {5} va plus loin encore et tente de justifier le terme carré. Il a pu vérifier sur un grand nombre d'exemples que k_2 est toujours négatif. En posant :*

$$\log b = -\frac{1}{k_2}$$

au moins pour les organismes vivants, la quantité log t est, peut-être, la variable temporelle efficace. Ainsi, BACKMAN introduit la notion de "temps organique" x, relié au temps sidéral t, par l'équation :

$$x = c_1 . \log t + c_2 \qquad \text{I-4}$$

A partir de I-1 il obtient, par une transformation simple, une fonction de croissance donnant la variation de la taille y en fonction de l'âge organique x :

$$y = c_o \int_{-\infty}^{x} \exp (- x^2)\, dx \qquad \text{I-5}$$

$$c_o = \frac{\text{taille finale}}{\sqrt{\pi}} = \frac{y_m}{\sqrt{\pi}}$$

Mathématiquement, on aboutit donc à un résultat commode, puisqu'on dispose d'une fonction de croissance unique, égale à peu de chose près, à l'intégrale de GAUSS. Cette loi permet de décrire la croissance de nombreuses espèces. A titre d'exemple, nous donnons les résultats concernant l'homme, *Siliqua patula* (mollusque bivalve de la famille des Solenidae) et *Vallisneria spiralis* (plante aquatique vasculaire de la famille des Hydrocharitacées) (fig. I-1, I-2 et I-3, page 10). Ces courbes sont extraites du mémoire publié en 1939 par BACKMAN {5}.

2. Propriétés du temps organique

Par suite de sa définition, le temps organique varie de moins l'infini à une valeur correspondant à la durée de vie limite de l'espèce envisagée. Au fur et à mesure du développement,

puis en changeant la base des logarithmes, il transforme l'équation I-3 en :

$$\log_b H = - (\log_b T)^2 = [i . \log_b T]^2$$

Ceci, dit-il, est à rapprocher de l'équation relativiste :

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 . dt^2$$

dont le dernier terme peut être mis, lui aussi, sous la forme $[i.c.dt]^2$.

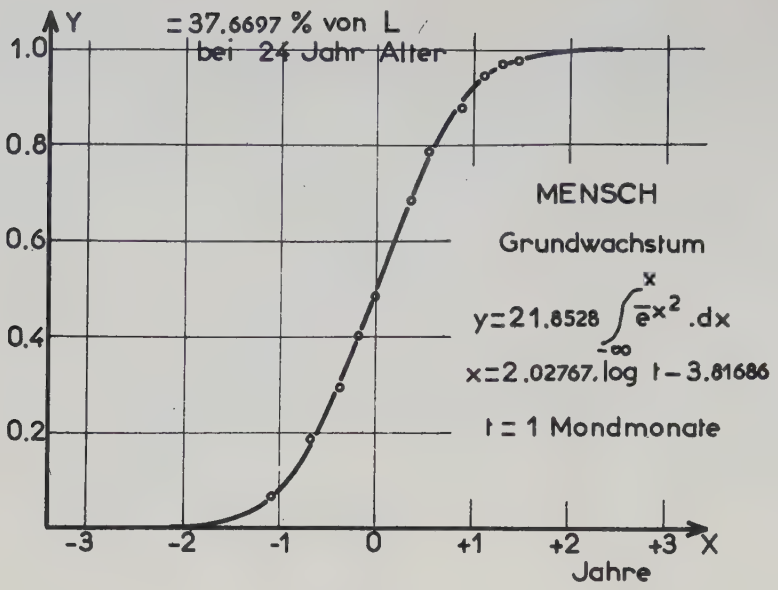


Fig. I. 1

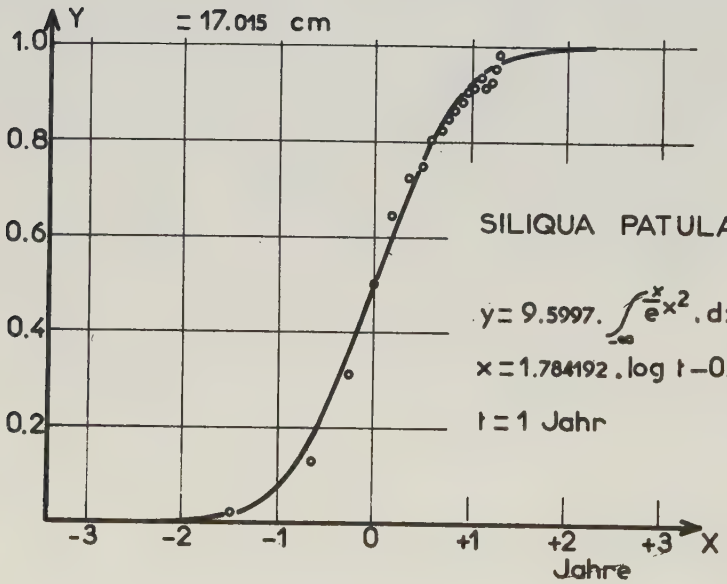


Fig. I. 2

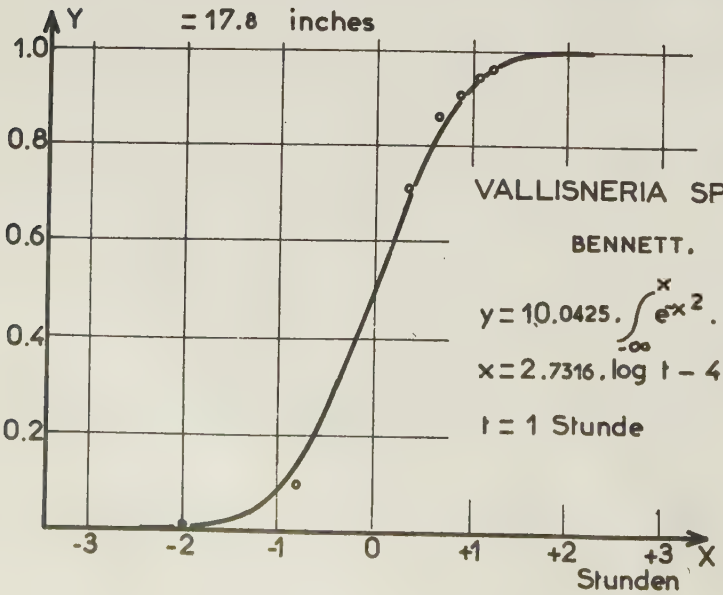


Fig. I. 3

une unité de temps organique contient de plus en plus de temps sidéral ; il y a un processus continuel d'accélération du temps t par rapport au temps x. Ceci découle tout simplement de l'équation de définition I-4, et on peut même voir que la variation est linéaire. La dérivation donne en effet :

$$dx = c_1 \cdot \frac{dt}{t}$$

L'intervalle de temps dt, correspondant à un intervalle de temps dx donné, croît bien comme t. Ceci veut dire, aussi, qu'une certaine durée de temps sidéral dt sera ressentie "organiquement" en raison inverse de l'âge sidéral t. BACKMAN ne manque naturellement pas de faire appel aux remarques fréquentes sur la perception intérieure du temps par l'homme pour étayer sa proposition.

Tous les organismes obéissant à la même loi de croissance dans l'échelle de temps organique, il devient possible d'établir des comparaisons entre espèces. A un âge organique donné doit correspondre un stade de développement bien défini, quel que soit le sujet observé. Selon BACKMAN, cette importante conclusion est bien vérifiée par les faits. Il estime, même, être en mesure de préciser les valeurs du temps organique pour lesquelles surviennent des évènements biologiques fondamentaux. D'après lui, en effet, ces valeurs particulières sont celles qui annulent les dérivées de la fonction de croissance I-5, ce qui le conduit à :

$$x = \pm\sqrt{\frac{m}{2}} \qquad \text{avec } m = 0,\ 1,\ 3$$

$x = -\sqrt{\frac{3}{2}} = -\ 1{,}2247$ correspondrait à une accélération de la croissance

$x = -\sqrt{\frac{1}{2}} = -\ 0{,}7071$ correspondrait à une vitesse de croissance maximale

$x = 0$ correspondrait à la maturité sexuelle

$x = +\sqrt{\frac{1}{2}} = +\ 0{,}7071$ correspondrait, peut-être, à la sénilité

$x = +\sqrt{\frac{3}{2}} = +\ 1{,}2247$ correspondrait à la mort.

Tous ces phénomènes, exprimés en temps sidéral t, sont, nous le savons, de durée très variable selon les espèces, et la comparaison s'avère ainsi difficile. Grâce au temps organique, la situation se clarifie donc notablement. La figure I-4 (page 13) reproduit un

tableau de correspondance établi, à titre d'exemple, par BACKMAN. L'échelle située à gauche représente le temps organique x et, dans chaque colonne, sont inscrites les valeurs équivalentes du temps sidéral t pour un certain nombre d'espèces. Selon le cas, l'unité est l'année, le jour ou l'heure (ou même le mois lunaire pour l'homme avant la naissance). Les valeurs soulignées correspondent à la longévité de l'espèce envisagée ; elles se situent bien aux alentours de $x = 1,2$ comme le prévoit BACKMAN. Toutefois, l'homme fait exception {6} car il peut vivre jusqu'à $x = \sqrt{14}/2$ (ce qui pourrait constituer un titre de gloire pour la médecine). Le biologiste allemand signale, également, une autre exception : la poule {4}. En dehors de ces deux cas particuliers, il pense que ses conclusions sont valables pour les autres métazoaires étudiés. Son équation rend compte fidèlement, aussi, des relations observées entre durée de vie et développement {6}. Or, les résultats en ce domaine sont en apparence contradictoires puisque, selon l'espèce étudiée, une durée de vie importante est associée, soit à une croissance rapide, soit à une croissance lente. Par le jeu des valeurs relatives des paramètres, la loi de BACKMAN résout cette difficulté, tout en traduisant correctement les données globales du développement.

Ainsi, l'équation de BACKMAN nous fournit un moyen commode pour décrire correctement la croissance de nombreux organismes. De plus, elle met en relief l'importance phénoménologique d'une grandeur variant comme le logarithme du temps sidéral.

II) DISCUSSION

Que doit-on penser de nos jours de la formule proposée, voici bientôt quarante ans, par BACKMAN ? Du point de vue des biologistes, elle ne semble pas avoir connu, en fait, un succès très large. Deux raisons peuvent expliquer cet échec. D'une part, il est impossible de prévoir *a priori* les valeurs des paramètres s_o, s_1, s_2, qui doivent être ajustés au mieux, après une étude du développement ; ceci fait perdre à la représentation de BACKMAN une grande partie de son intérêt pratique. D'autre part, le caractère purement empirique de la formule a rebuté les biométriciens. Malgré ses qualités réelles pour l'interpolation, elle manque par trop de fondements biologiques. Cette carence est évidemment très grave. Les "lois" de croissance sont, en effet, fort nombreuses. On trouve dans le mémoire de TEISSIER {3} de 1937 ("Les lois quantitatives de la croissance

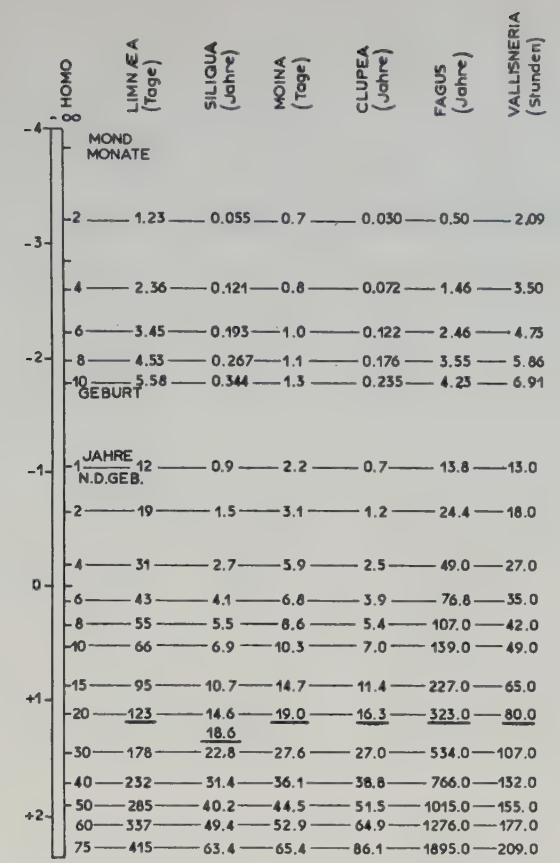


Fig. 1.4

FUNCTIONS USED FOR DESCRIBING GROWTH CURVES

Function	*Growth rate (Weight)* dw/dt	*Weight* w	*Inflexion* $(w;t)$	*Growth rate (length)* dl/dt	*Length* l	*Inflexion* (l,t)	*Authors**
1. Exponential	kw	$w_o e^{kt}$	None	$\frac{k}{3}l$	$l_o e^{kt/3}$	None	
2. Decaying exponential	$k(w^*-w)$	$w^*(1-be^{-kt})$	None	$\frac{k}{3}\left(\frac{l^{*3}}{l^2}-l\right)$	. . .	None	Brody (1945)
3. Logistic	$kw(w^*-w)$	$w^*/(1+be^{-k't})$ $(k'=kw^*)$	$0.5w^*;\frac{\ln b}{k'}$	$\frac{kql}{3}(l^{*3}-l^3)$	. . .	$0.63l^*;\frac{\ln(b/3)}{k'}$ $(k'=kw^*)$	Robertson (1926)
4. Parabola	kw/t	$w_1 t^k$ $(w_1=w_{t=1})$	None	$kl/3t$	$l_1 t^{k/3}$ $(l_1=l_{t=1})$	None	Schmalhausen (1929)
5. Gompertz	$wkbe^{-kt}$	$w^* e^{-be^{-kt}}$	$0.37w^*;\frac{\ln b}{k}$	$\frac{l}{3}kbe^{-kt}$	$l^* e^{-b'e^{-kt}}$ $(b'=b/3)$	$0.37l^*;\frac{\ln b'}{k}$ $(b'=b/3)$	Winsor (1932)

w = weight; l = length; w_o, w^* = initial, final weight; l_o, l^* = initial, final length; e = basis of natural logarithms; k, k', b = constants; q = proportionality factor (w/l^3).
Proportional growth $(w = ql^3)$ is presupposed for the above relations between growth in weight and in length.
*References selected for detailed discussion of the functions concerned and application to observed growth data.

Fig. 1.5

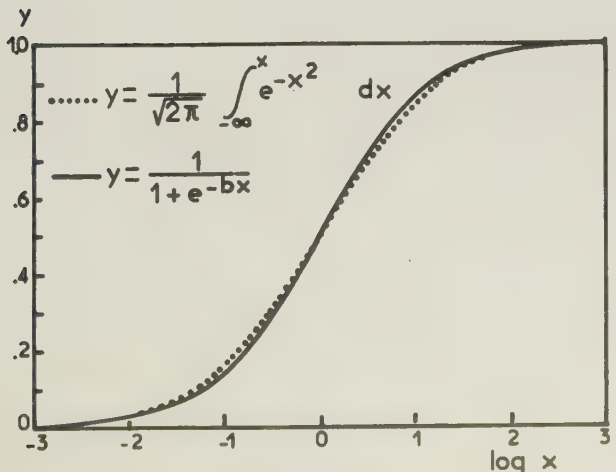


Fig. 1.6

une bonne revue, à ce sujet, des tentatives faites à cette époque. Une mise au point générale sur cette question a été publiée plus récemment (1960) par BERTALANFFY {7}. La figure I-5 (page 13) reproduit un tableau extrait de ce dernier article, tableau qui donne un échantillon des fonctions les plus utilisées. Devant ces innombrables possibilités de paramétrage, conduisant parfois à des résultats extrêmement voisins {2}(a), on comprend que les spécialistes aient tendance à rejeter, comme artefact mathématique, toute formule ne reposant pas sur un modèle physiologique. Dans ces conditions, l'audience très limitée du développement en série proposé par BACKMAN ne saurait surprendre. Toutefois, il faut souligner qu'il n'existe pas à l'heure actuelle, tout au moins à notre connaissance, de théorie satisfaisante des phénomènes de croissance. Certes, la loi de développement proposée par BERTALANFFY :

$$\frac{d\omega}{dt} = \eta . \omega^m - \chi . \omega^n$$

a pour base un modèle métabolique fort plausible : l'accroissement du poids $\frac{d\omega}{dt}$ serait provoqué par un processus d'assimilation $\eta . \omega^m$ (η= constante d'anabolisme) et un processus de destruction $\chi . \omega^n$ (χ= constante de catabolisme), tous deux proportionnels à une certaine puissance du poids. Cependant, les paramètres m et n ne sont pas fixés par la théorie et peuvent, au besoin, être ajustés en vue du meilleur accord possible ; cette loi est donc, en définitive, semi-empirique. Une tentative a été faite par TAYLOR {8} pour généraliser la formule de BERTALANFFY, mais elle n'est pas plus satisfaisante de ce point de vue. Par conséquent, si l'on peut reprocher à la formule de BACKMAN son caractère empirique, il faut noter à sa décharge que la croissance est un phénomène très complexe, n'ayant pas encore reçu d'interprétation quantitative convenable.

En ce qui nous concerne, nous devons, sans oublier les réserves émises par les biologistes sur la signification exacte de la formule de croissance, centrer davantage notre réflexion sur l'équation de définition du temps organique. Dans l'expression I-5, la variable x ne doit pas avoir de dimension ; par conséquent, les

(a) *La figure I-6 (page 13) extraite du mémoire de WINSOR {2} est particulièrement éloquente à cet égard.*

paramètres c_1 et c_2 sont, eux aussi, sans dimension, c_1 dépendant malgré tout de l'unité choisie pour exprimer le temps sidéral. La relation I-4 peut être aisément modifiée pour éviter ce dernier inconvénient. Il suffit de poser :

$$c_2 = - c_1 \cdot \log t_o$$

ce qui conduit à :

$$x = c_1 \cdot \log \frac{t}{t_o}$$

c_2 disparaît ainsi au profit de t_o, qui correspond au temps sidéral au bout duquel la taille moitié est atteinte. (En effet, pour $t = t_o$, $x = 0$ et $y = y_m/2$). Le paramètre c_1 reste sans dimension, mais sa valeur ne dépend plus de l'unité de temps. Le temps organique x varie toujours depuis moins l'infini jusqu'à une valeur limite ; il est négatif pendant une part notable de la croissance et ne devient positif que lorsque l'organisme dépasse une taille moitié de la taille finale. Naturellement, il serait peut-être préférable de disposer d'une variable nulle à l'instant initial, et positive par la suite. Une difficulté plus importante, toutefois, réside dans le fait que x n'a pas de dimension, caractéristique assez impropre pour une grandeur physique. Malheureusement, la définition choisie par BACKMAN ne permet d'y échapper que par un artifice. On peut poser, en effet, que le paramètre c_1 a les dimensions d'un temps, et le remplacer par une quantité t_1, t, t_o, t_1 et x étant alors exprimés avec la même unité. Le temps organique serait ainsi défini par :

$$x = t_1 \cdot \log \frac{t}{t_o}$$

Dans ces conditions, il faudrait substituer à la variable x de la fonction de croissance I-5, une variable z numériquement égale :

$$z = \frac{x}{x_u} \qquad \text{avec } x_u = 1 \text{ (en unité de temps)}$$

x_u correspondant à un temps sidéral t_u donné par la relation :

$$t_1 \cdot \log \frac{t_u}{t_o} = 1$$

soit : $t_u = t_o \cdot 10^{1/t_1}$

Cependant, cette transformation n'est guère satisfaisante pour l'esprit, dans la mesure où il n'est pas possible de relier une seule des grandeurs t_1, t_u ou x_u à un évènement biologique quelconque.

III) CONCLUSION

D'après la définition même du temps organique, chaque espèce possède une échelle de temps propre, caractérisée par les grandeurs t_o et t_1. Ceci n'est pas difficile à concevoir et semble, au contraire, tout à fait logique. Cette échelle de temps, si elle existe, ne devrait pas, malgré tout, transparaître seulement au travers des phénomènes de croissance. Nous devrions retrouver son reflet dans les autres domaines de l'activité biologique. Les travaux de BACKMAN ayant porté exclusivement sur la biométrie, il faudrait donc mettre en évidence ce temps propre de l'organisme par une autre voie. A notre connaissance, ceci n'a pas été encore réalisé aujourd'hui. Cependant, on peut trouver une confirmation, au moins qualitative, de l'existence d'un temps "biologique" dans les travaux de LECOMTE du NOÜY sur les tissus (cicatrisation des plaies ou culture), exposés dans le chapitre suivant.

- NOTATIONS -

c : paramètre
h : vitesse de croissance
H : vitesse de croissance en coordonnées réduites
k : paramètre
s : paramètre
t : temps sidéral
T : temps sidéral en coordonnées réduites
x : temps organique
η : constante d'anabolisme
χ : constante de catabolisme
ω : poids

- BIBLIOGRAPHIE -

{1} G. BACKMAN
Ergebnisse der Physiologie, 33, 884, (1931)

{2} C.P. WINSOR
Journal of the Washington Academy of Sciences, 22, 73, (1932)

{3} G. TEISSIER
Actualités scientifiques et industrielles, 455, 1, (1937)

{4} G. BACKMAN
Roux' Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen, 138, 37, (1938)

{5} G. BACKMAN
Lunds Universitets Årsskrift, 35, 1, (1939)

{6} G. BACKMAN
Roux' Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen, 140, 90, (1940)

{7} L. BERTALANFFY
"Principles and theory of growth" dans
"Fundamental aspects of normal and malignant growth"
W.W. NOWINSKI Editor - Elsevier Pub. CY, (1960)

{8} C.C. TAYLOR
Journal du Conseil Permanent pour l'exploration de la mer, 27, 270, (1962)

- Chapitre II -

TEMPS PHYSIOLOGIQUE

Dans son livre "Le temps et la vie" publié en 1936 {8}, LECOMTE du NOÜY a introduit la notion d'un temps lié au monde vivant, auquel il a donné le nom de "temps des êtres organisés" ou celui, plus général, de "temps physiologique". Son argumentation s'appuie sur deux séries de phénomènes, l'une concernant la cicatrisation des plaies, l'autre la culture des tissus animaux *in vitro*.

Nous allons rappeler, aussi brièvement que possible, les résultats expérimentaux ayant servi à l'élaboration de ce concept.

I) TRAVAUX DE LECOMTE du NOÜY

1. Cicatrisation des plaies

La cicatrisation d'une plaie cutanée passe par quatre phases successives :

1 - période quiescente ou latente
2 - période de contraction granuleuse
3 - période d'épithélisation ou épidermisation
4 - période cicatricielle

Pendant les phases 2 et 3, la surface apparente de la plaie subit des modifications sensibles, et c'est là un bon moyen pour suivre le phénomène.

LECOMTE du NOÜY a réalisé de nombreuses observations sur l'homme, au cours de la Première Guerre Mondiale {2}, {3}, {4}, {5}. Sa technique consiste à mesurer planimétriquement, à des intervalles de temps t égaux, la surface de la plaie, après relevé du contour sur cellophane. Il est ainsi parvenu à dégager une relation de récurrence entre deux mesures successives :

$$S_n = S_{n-1} \left[1 - i \left(t + \sqrt{nt}\right)\right] \qquad \text{I-6}$$

S_n : surface de la plaie après n observations
S_{n-1} : " " (n-1) "
i : indice de cicatrisation

La formule I-6 n'est pas d'une portée absolument générale. Elle s'applique seulement à des plaies d'une surface maximale comprise entre 10 et 150 cm^2, et dont la forme n'est pas trop allongée. De notre point de vue, la grandeur intéressante est le paramètre i. Cet indice de cicatrisation dépend de la surface initiale S_o et de l'âge du sujet. Mais, pour un âge donné, le produit $i.\sqrt{S_o}$ est une constante {3}. LECOMTE du NOÜY appelle cette quantité "la constante d'activité physiologique de réparation", et la désigne par la lettre A. Il définit ainsi, ce qui est tout à fait remarquable, une variable ne dépendant que de l'âge T du patient et traduisant, de façon assez simple, une propriété importante des tissus. Une vaste recherche sur les blessés de guerre lui a permis de déterminer, d'une façon statistiquement significative, la fonction A = f(T) entre vingt et quarante ans. Il a également obtenu des valeurs de A pour dix, cinquante et soixante ans. Ses résultats sont les suivants :

$T_{(ans)}$	10	20	25	30	32	40	50	60
A	0,400 (a)	0,260	0,225	0,198	0,188	0,144	0,103 (a)	0,080 (a)

LECOMTE du NOÜY construit ainsi la courbe de la figure I-7 (page 22), extraite de son livre {8}, qui sert de base à son raisonnement.

2. Culture des tissus

Au cours de ses recherches, CARREL avait été conduit à admettre que le sérum de l'animal se charge en toxines, au fur et à mesure du vieillissement. Dès 1913, il avait réalisé des cultures de tissu conjonctif du poussin dans le plasma de poules d'âges différents {1}. La croissance s'était avérée plus active dans le plasma des jeunes animaux que dans celui des vieux. En 1920-1921, après avoir amélioré sa technique de culture, il reprend cette étude avec des fibroblastes {6}.

L'expérience consiste à cultiver un groupe de cellules, issu du coeur ou du foie d'un embryon, sur un support, en l'occurence une goutte de plasma de poule coagulé. La culture est nourrie, selon la méthode découverte par CARREL, à l'aide de jus d'embryon. Selon l'âge de l'animal dont provient le plasma support, il apparaît une nette différence de comportement. La croissance de la culture est d'autant plus ralentie, et sa durée de vie diminuée, que le support est fourni par un animal plus âgé. CARREL et EBELING {6} ont effectué ainsi toute une série de mesures, l'âge du donneur variant de six semaines à neuf ans. Leurs résultats sont rassemblés dans les figures I-8 (vitesse de croissance) et I-9 (durée de vie), extraites de leur mémoire {6} (page 22). On note immédiatement la forte ressemblance de ces deux courbes avec celle de LECOMTE du NOÜY sur la cicatrisation des plaies (fig. I-7, page 22). S'agissant de phénomènes voisins, un rapprochement s'impose tout naturellement.

(a) *Statistiquement non établi.*

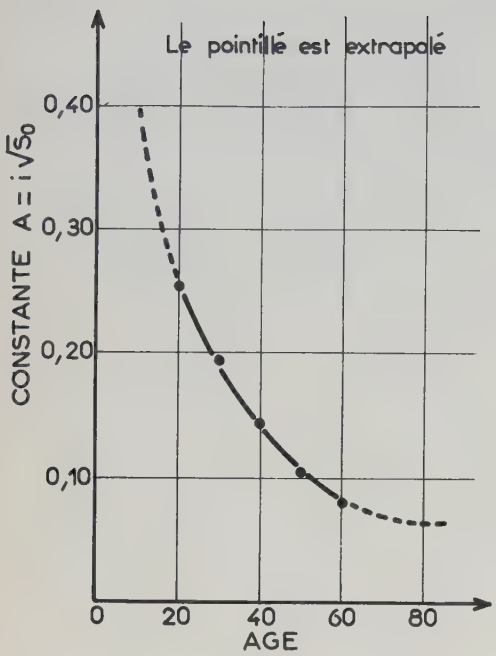


Fig. I.7

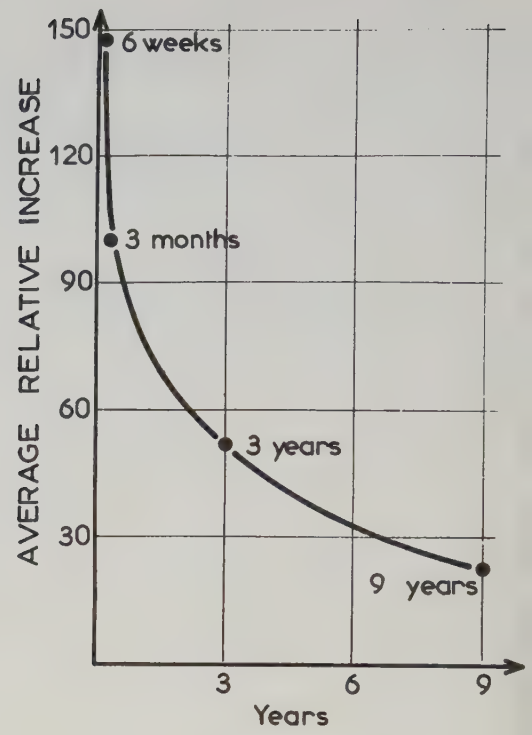


Fig. I.8

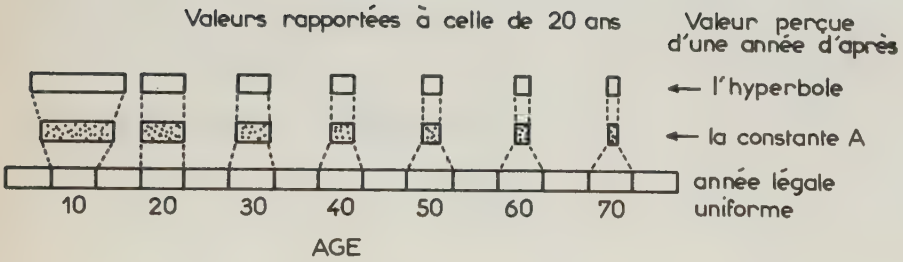


Fig. I.10

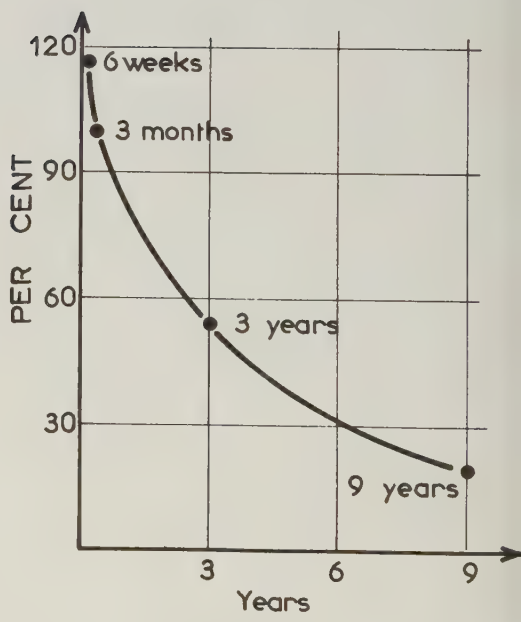


Fig. I.9

II) LE TEMPS PHYSIOLOGIQUE

Les figures I-7, I-8 et I-9 (page 22) donnent la variation d'une certaine propriété en fonction de l'âge de l'animal. Elles peuvent donc constituer un mode de détermination de celui-ci. Leur similitude - toutes trois ont une allure hyperbolique - est d'autant plus frappante que les deux méthodes envisagées divergent sensiblement dans leurs principes. La première, *in vivo*, repose sur l'étude d'un organisme complet à des époques différentes de son évolution. La seconde, *in vitro*, utilise un réactif vivant, étranger au sujet analysé. On ne peut s'empêcher, pourtant, d'établir une comparaison ; l'organisme, ou une de ses parties telle que le plasma, se comporte de façon variable selon son passé. Ceci suggère que le temps écoulé antérieurement au cours de la vie animale joue un rôle certain, et affecte d'une manière caractéristique l'être vivant. Au-delà du temps sidéral dont la notion nous est familière, on peut concevoir un autre temps, correspondant à la durée d'existence de l'être, "un temps qui se souvient" dit LECOMTE du NOÜY {8}, et n'a pas de lien direct, du point de vue de ses propriétés, avec la révolution de tel ou tel astre. Comment définir cette nouvelle variable temporelle ? Les résultats décrits ci-dessus vont nous y aider.

Une plaie qui se cicatrise, une culture qui se développe, effectuent un certain travail. Nous venons de voir, à travers la quantité A par exemple, qu'à des âges sidéraux différents, la durée de la cicatrisation est différente. Or, quelle que soit l'époque, il s'agit, en fait, pour l'organisme, d'accomplir le même travail. Si nous empruntons un étalon temporel au cycle d'évolution spécifique de l'animal, il semble assez logique d'admettre que, dans cette échelle, il faudra un temps identique pour déployer la même activité. Autrement dit, alors que la cicatrisation nécessite un temps sidéral de plus en plus long quand l'animal vieillit, sa durée, exprimée en temps physiologique, ne varie vraisemblablement pas. Dans cette hypothèse, on voit qu'il y a un phénomène d'accélération continue du temps sidéral, par rapport au temps physiologique, au cours de la vie : une unité de temps physiologique contient de plus en plus de temps sidéral. Quantitativement, LECOMTE du NOÜY estime, d'après les figures I-7, I-8 et I-9 (page 22), que la relation entre les deux variables temporelles est hyperbolique. Ceci lui permet d'établir une comparaison

entre les deux types de temps, qu'il schématise à l'aide de la figure I-10 (page 22). Ainsi, plus on avance en âge, plus le temps sidéral s'écoule rapidement, conclusion en accord, on le voit, avec la sensation subjective de l'homme.

III) DISCUSSION

Après avoir résumé rapidement l'exposé de LECOMTE du NOÜY {8}, nous allons réexaminer cette question à la lumière des connaissances acquises ces trente dernières années. Nous ne reviendrons pas sur le concept de temps physiologique lui-même, dont l'idée est évidemment riche de promesses. Notre analyse se situera au niveau du travail de LECOMTE du NOÜY, et des recherches entreprises depuis lors.

Si la littérature sur les phénomènes de cicatrisation des plaies est très abondante, en particulier du point de vue pharmacodynamique, pratiquement aucun travail nouveau, explorant de façon systématique l'influence de l'âge sur les processus de réparation, n'a été réalisé depuis LECOMTE du NOÜY, tout au moins à notre connaissance. Quelques expériences éparses confirment le ralentissement de la cicatrisation au cours de la vie. Les recherches les plus nombreuses ont été effectuées sur le rat : citons celles de HOWES et HARVEY {7}, de PAUL, PAUL, TAYLOR et MARSTERS {10}, de BOURLIERE et GOUREVITCH {11}, de GLEY {12} et de MARCY {15}. Le lapin a également été étudié par BILLINGHAM et RUSSELL {14}. Dans aucun de ces travaux, hélas, on ne trouve de résultats en nombre suffisant pour infirmer ou confirmer la relation quantitative établie par LECOMTE du NOÜY. Cette carence est liée, semble-t-il, à la difficulté de constituer une population importante d'animaux, ayant des conditions de vie semblables, et dont l'âge soit bien connu (ce dernier est, en général, déduit de façon très empirique à partir du poids). Cet écueil n'existait pas pour LECOMTE du NOÜY, qui travaillait sur le groupe, relativement homogène, des soldats de la guerre 14-18. A l'heure actuelle, par conséquent, son travail est le seul sur lequel on puisse fonder l'expression quantitative de l'influence de l'âge sur la vitesse de cicatrisation.

En ce qui concerne la culture des tissus, notre recherche s'est appuyée sur la compilation bibliographique publiée par

MURRAY et KOPECH {13}, {16}. Parmi les nombreux mémoires traitant de l'influence de l'âge cités, nous n'avons pas trouvé d'éléments quantitatifs permettant d'étendre ou de compléter les résultats rapportés ci-dessus. Un article de MEDAWAR {9} donne, toutefois, la variation de "l'énergie de croissance[(a)]" du coeur de poulet avec l'âge de l'animal, entre 6 et 18 jours. Cette énergie de croissance diminue de façon exponentielle, comme le montre la figure I-11 (page 26) extraite de la référence {9}. Nous allons voir que cette observation est à rapprocher des mesures sur la cicatrisation des plaies.

Revenons aux résultats de LECOMTE du NOÜY. Nous l'avons déjà mentionné, celui-ci estime que la constante d'activité physiologique A varie en raison inverse de l'âge T. Il met ceci en évidence par comparaison de la courbe $A = f(T)$ et de l'hyperbole $y = \frac{1}{T}$. Cette méthode est, évidemment, très imprécise. En fait, si l'on porte directement A en fonction de la quantité 1/T, on s'aperçoit aisément que la relation linéaire n'est pas vérifiée. Aussi avons-nous recherché une autre fonction reproduisant convenablement les mesures de LECOMTE du NOÜY[(b)]. Ceci nous a conduit à une loi comportant deux paramètres, de la forme :

$$A = A_o \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_c}\right) \qquad \text{I-7}$$

Les figures I-12 et I-14 (page 26) permettent de comparer l'accord obtenu, avec la formule de LECOMTE du NOÜY (fig. I-12, page 26) d'une part, avec la nôtre (fig. I-14, page 27) d'autre part. Dans les deux cas, nous avons utilisé la même échelle logarithmique pour représenter la variable A, ceci de manière à établir un parallèle parfaitement significatif. Les barres d'erreurs indiquées sur les figures correspondent aux valeurs extrêmes communiquées par l'auteur. L'équation de paramétrage I-7 se révèle, on le voit, plus satisfaisante. En outre,

(a) *Par "énergie de croissance", il faut entendre la dose minimale d'une substance inhibitrice, capable de bloquer complètement la croissance du tissu fraîchement explanté.*

(b) *Nous avons essayé également une fonction voisine de celle de LECOMTE du NOÜY du type :*

$$A = \frac{A_o}{T + T_o} \qquad \text{avec } T_o = C^{te}$$

mais sans succès. La figure I-13 (page 26) donne le meilleur accord obtenu, T_o étant alors égal à 5 ans.

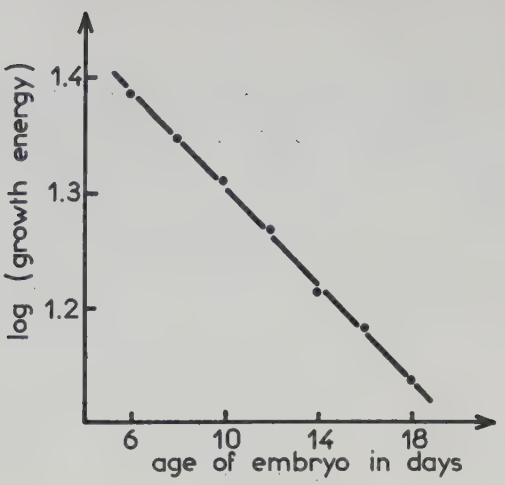


Fig. I.11

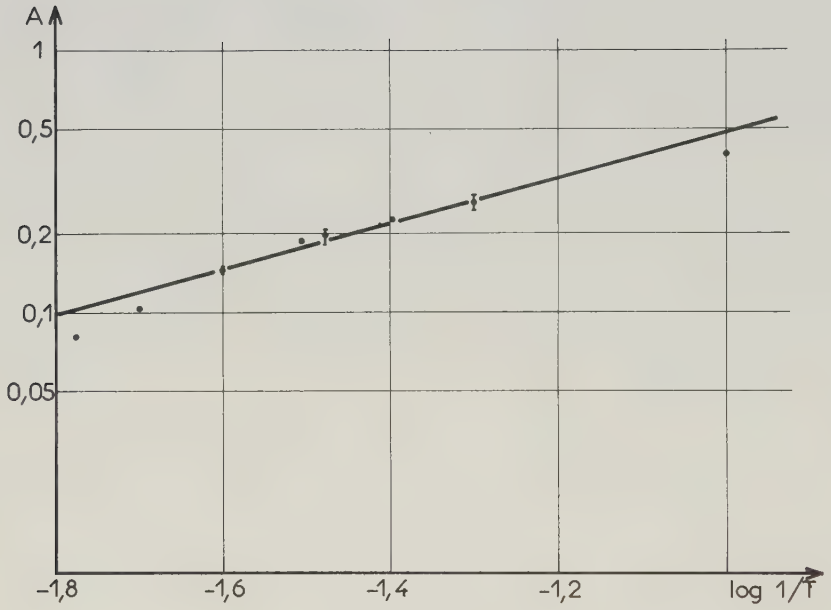


Fig. I.12

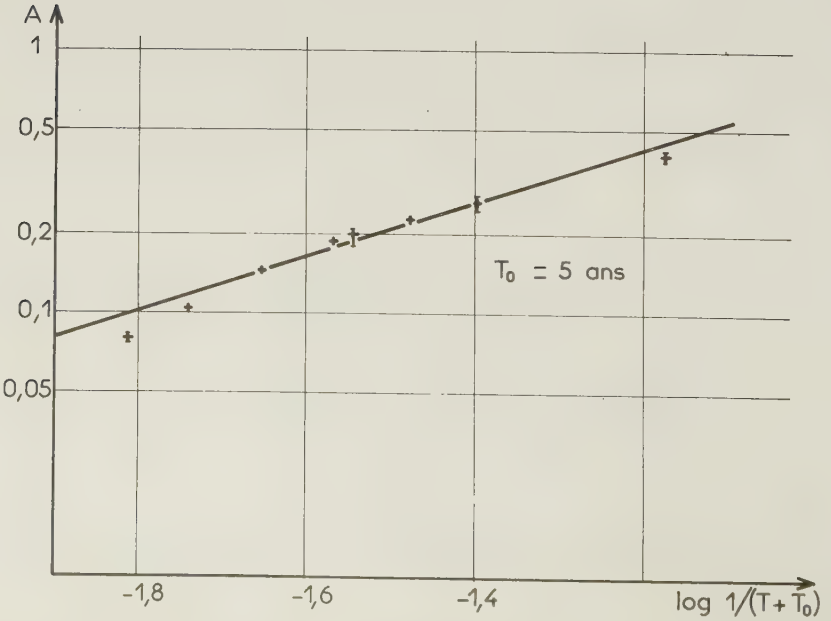


Fig. I.13

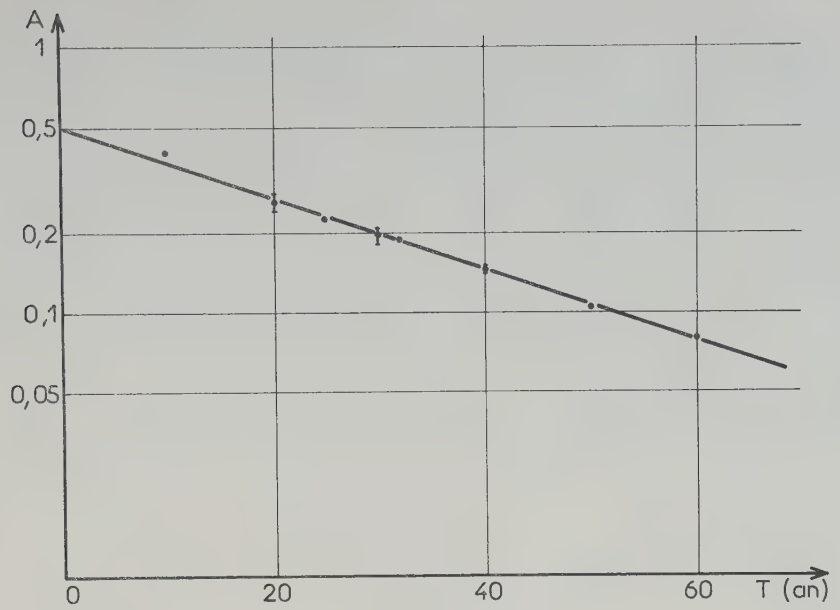


Fig. I.14

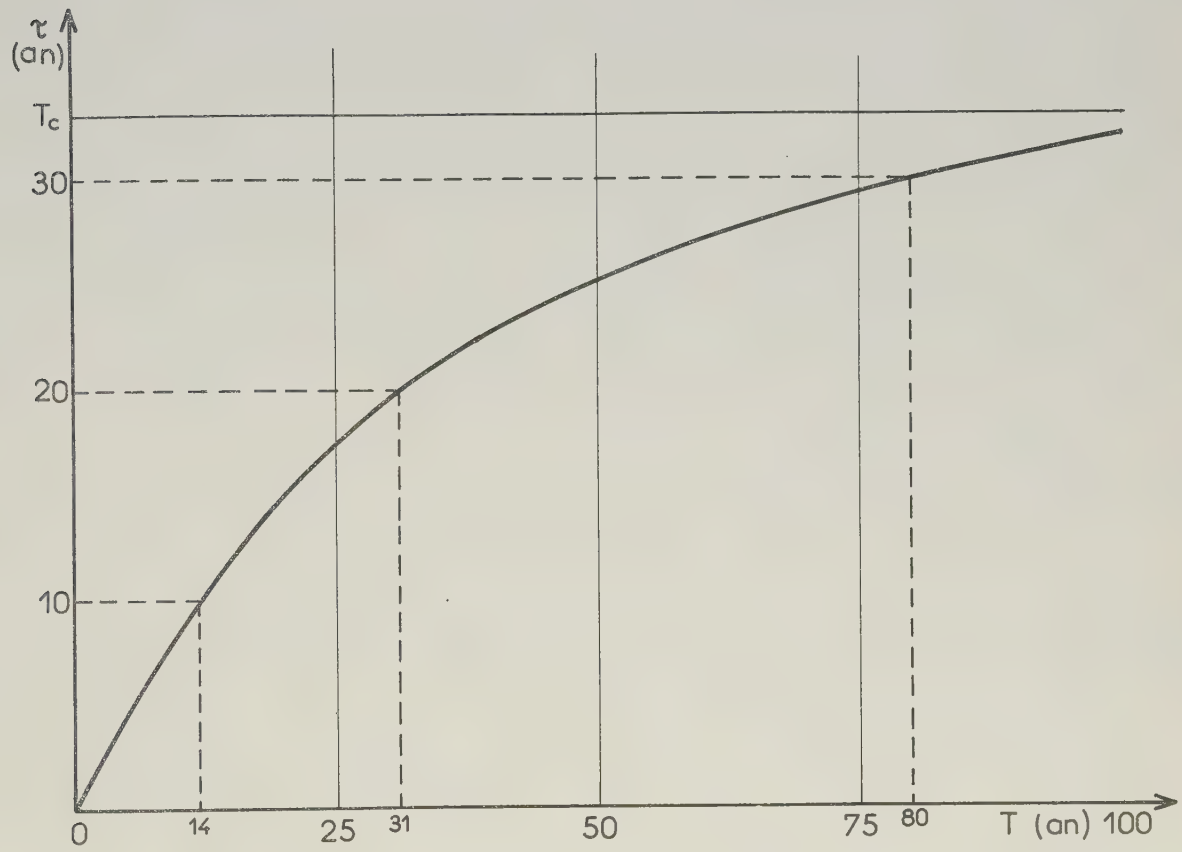


Fig. I.15

elle présente l'avantage de ne pas conduire à une constante d'activité physiologique infiniment grande à la naissance, contrairement à la loi proposée par LECOMTE du NOÜY. Les unités étant le centimètre et l'année, cette constante aurait une valeur initiale A_o de l'ordre de 0,5. Le paramètre T_c, qui est somme toute un temps caractéristique du phénomène, serait d'environ trente-trois ans, c'est-à-dire que la vitesse de cicatrisation serait, en moyenne, divisée par 2 tous les vingt-trois ans.

En ce qui concerne la croissance des tissus, aucune des deux lois mentionnées n'est satisfaisante ; cependant, les mesures sont trop peu nombreuses et trop imprécises pour que l'on puisse tirer quelque conclusion que ce soit.

Ceci dit, quelle relation peut-on établir entre temps physiologique τ et temps sidéral T ? Pour l'instant, nous disposons seulement de la fonction A(T). Une hypothèse sur la fonction $A(\tau)$ s'avère donc indispensable à la poursuite du raisonnement. Le plus simple consiste à supposer que le paramètre A est constant dans l'échelle de temps τ, c'est-à-dire que l'activité physiologique totale, déployée à un âge physiologique donné, est directement proportionnelle à celui-ci. Or, quelle que soit la référence temporelle employée, l'activité physiologique totale mise en jeu par un individu au cours de son existence est évidemment la même. Ceci nous permet de relier âge physique et âge physiologique. D'après la remarque ci-dessus, on doit avoir en effet :

$$\int_{\text{naissance}}^{\tau} A(\tau) \, . \, d\tau = \int_{o}^{T} A(T) \, . \, dT$$

Par hypothèse, nous avons admis que $A(\tau)$ ne dépendait pas de τ :

$$A(\tau) = C$$

L'observation nous donne :

$$A(T) = a \left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{(LECOMTE du NOÜY)}$$

$$A(T) = A_o \, . \, \exp\left(-\frac{T}{T_c}\right) \qquad \text{(nous-même)}$$

On calcule ainsi, successivement :

$$\int_{naissance}^{\tau} C.d\tau = C\ (\tau - \tau_{naissance})$$

$$\int_{o}^{T} a\ (\frac{1}{T})\ dT = a(Log\ T - Log\ o)$$

$$\int_{o}^{T} A_o.\ exp\ (-\frac{T}{T_c})\ dT = T_c.\ A_o\ [1 - exp\ (-\frac{T}{T_c})]$$

Quelle valeur doit-on attribuer à $\tau_{naissance}$? Si l'on conserve la relation de LECOMTE du NOÜY, on se heurte à une difficulté introduite par l'intégration, le terme correspondant à T = 0 étant infini. Pour la résoudre, la seule solution est de supposer que le temps physiologique varie depuis moins l'infini. Dans ces conditions, on obtient :

$$\tau = \frac{a}{C}\ .\ Log\ T \qquad \text{avec } \tau_{naissance} = -\infty$$

Cette formule est à rapprocher de celle de BACKMAN, dont elle est très voisine. Naturellement, elle soulève les mêmes objections du point de vue bornes et dimension ; nous ne reviendrons pas sur ce sujet.

Si on adopte la fonction I-7 proposée ci-dessus, τ peut très bien garder les caractéristiques habituelles du temps, nul à la naissance puis constamment positif :

$$\tau = \frac{A_o}{C}\ .\ T_c\ [1 - exp\ (-\frac{T}{T_c})] \qquad \tau_{naissance} = 0$$

Au voisinage de l'origine, l'activité est la même dans les deux échelles de temps et par conséquent :

$$C = A_o$$

d'où : $$\tau = T_c\ [1 - exp\ (-\frac{T}{T_c})] \qquad \text{I-8}$$

Le temps physiologique τ a ainsi la même dimension que le temps sidéral. Il a pour borne inférieure zéro, et pour borne supérieure une certaine valeur limite plus petite que T_c ; la figure I-15 (page 27) représente sa variation en fonction du temps T. Le phénomène d'accélération relative, dont nous parlions plus haut, apparaît clairement. En effet, considérons, par exemple, une durée de dix années "physiologiques" ; selon l'âge, il lui correspond un intervalle de temps sidéral différent, ce que traduit le tableau suivant, établi à partir de la figure I-15 (page 27), l'unité adoptée étant l'année :

$\Delta\tau$	τ	T	ΔT
10	0-10	0-12	12
10	10-20	12-31	19
10	20-30	31-90	49

IV) CONCLUSION

Les observations de LECOMTE du NOÜY et de BACKMAN sont donc, au moins qualitativement, concordantes. L'influence du temps sur le comportement d'un organisme est fonction de l'âge de celui-ci. C'est pourquoi, il est tentant de définir une variable temporelle propre au sujet étudié. La relation entre celle-ci et le temps sidéral dont nous avons l'habitude est-elle de type logarithmique ou autre ? Il serait sans doute prématuré de conclure. Une expérimentation nouvelle et plus large est évidemment indispensable. Cette voie de recherche semble, en tout cas, intéressante et mérite d'être explorée.

- NOTATIONS -

a : paramètre

A : constante d'activité physiologique de réparation

C : constante

i : indice de cicatrisation

S : surface d'une plaie

t : temps sidéral

T : âge physique

τ : âge physiologique

- BIBLIOGRAPHIE -

{1} A. CARREL
Journal of experimental medicine, 18, 287, (1913)

{2} P. LECOMTE du NOÜY
Journal of experimental medicine, 24, 451, (1916)

{3} P. LECOMTE du NOÜY
Journal of experimental medicine, 24, 461, (1916)

{4} P. LECOMTE du NOÜY
Journal of experimental medicine, 25, 721, (1917)

{5} P. LECOMTE du NOÜY
Journal of experimental medicine, 29, 329, (1919)

{6} A. CARREL et A.H. EBELING
Journal of experimental medicine, 34, 599, (1921)

{7} E.L. HOWES et S.C. HARVEY
Journal of experimental medicine, 55, 577, (1932)

{8} P. LECOMTE du NOÜY
"Le temps et la vie" - Collection : "L'Avenir de la Science"- Gallimard,(1936)

{9} P.B. MEDAWAR
Proceedings of the Royal Society of London, 129, 332, (1940)

{10} E. PAUL, M.F. PAUL, J.D. TAYLOR et R.W. MARSTERS
Archives of biochemistry, 17, 269, (1948)

{11} F. BOURLIERE et M. GOUREVITCH
Comptes Rendus des séances de la Société de Biologie, 144, 377, (1950)

{12} P. GLEY
Actualités pharmacologiques, 4, 91, (1951)

{13} M.R. MURRAY et G. KOPECH
"A bibliography of the research in tissue culture" - Academic Press, (1953)

{14} R.E. BILLINGHAM et P.S. RUSSELL
Annals of surgery, 144, 961, (1956)

{15} R. MARCY
Archives de biochimie et cosmétologie, 3, 21, (1960)

{16} M.R. MURRAY et G. KOPECH
"Current tissue culture literature" - Vol.V - October House Inc., (1966)

- Chapitre III -

TEMPS COSMOLOGIQUE

Depuis les premiers travaux d'EINSTEIN sur la théorie de la Relativité jusqu'à nos jours, de très nombreux modèles ont été proposés pour décrire l'Univers, et rendre compte des observations astrophysiques. L'un de ces modèles, celui de MILNE, fait curieusement appel à deux échelles de temps, ayant toutes deux, il faut insister sur ce point, une signification physique. C'est à ce dernier titre que ce modèle retiendra, plus particulièrement, notre attention. Les travaux de MILNE ont été publiés dans toute une série de mémoires originaux, dont nous citerons plus loin les principaux ; ses conceptions sont rassemblées dans deux livres, le premier intitulé "Relativity, Gravitation and World Structure" {2} datant de 1935, le second, "Kinematic Relativity" {5}, publié en 1950, peu avant la mort de l'auteur.

L'introduction des deux échelles de temps fait appel à la "Relativité cinématique", théorie sur laquelle nous allons donner quelques indications, avant d'aborder le problème du temps lui-même.

I) RELATIVITE CINEMATIQUE

Développée à partir de 1932 par MILNE {1} et ses collaborateurs, cette théorie constitue une tentative d'explication rationnelle de l'expansion de l'Univers. Nous en limiterons la description à ce que son auteur a appelé "une équivalence linéaire", de manière à pouvoir montrer l'origine des deux échelles de temps.

Nous partons des concepts usuels : "particule", "observateur", "horloge", "signal". Considérons deux observateurs A et B, en mouvement l'un par rapport à l'autre, chacun étant muni d'une horloge. A chaque valeur de t lue sur son horloge, A peut associer la valeur correspondante t', qu'il lit, au même instant, sur l'horloge de B et déterminer la fonction : $t = \theta(t')$. Par un processus analogue, la même chose peut être, naturellement, réalisée par B : $t' = \phi(t)$. On dira qu'il y a "congruence" des deux horloges si la relation $\theta \equiv \phi$ est vérifiée. Ce cas particulier est, évidemment, peu probable *a priori*, mais on peut montrer qu'il est toujours possible de regraduer l'une des horloges de manière à aboutir à ce résultat.

Généralisons maintenant le problème : les horloges d'un groupe d'observateurs en mouvement peuvent-elles être congruentes ? MILNE démontre que ceci est effectivement réalisable, si les mouvements relatifs ne sont pas quelconques. Il appelle "équivalence linéaire" le groupe d'observateurs ayant des horloges congruentes. La fonction θ, qui permet à un observateur de passer des indications de son horloge à celles de l'horloge d'un autre observateur, est appelée "fonction signal". Dans une équivalence linéaire, elle est donnée par une relation de la forme :

$$\theta = \psi \cdot \alpha \cdot \psi^{-1}$$

α : nombre réel positif, caractéristique du couple d'observateurs considéré

ψ : fonction monotone croissante (pour conserver la relation avant/après), dite fonction génératrice de l'équivalence

L'équivalence linéaire est donc une classe très particulière d'observateurs, équipés d'horloges toutes congruentes entre elles.

Considérons maintenant deux équivalences linéaires caractérisées par leurs fonctions génératrices ψ et Φ. On peut toujours regraduer les horloges de l'une des équivalences, Φ par exemple, de manière à la rendre identique à l'autre, c'est-à-dire ψ. Cette propriété très curieuse a été démontrée par MILNE, et constitue un important théorème de cette théorie, on le conçoit sans peine. En effet, il revient à dire qu'il existe, en fait, une seule équivalence linéaire. Toutes les équivalences linéaires, apparemment différentes, générées par diverses fonctions ψ, sont simplement des descriptions de la même entité cinématique. C'est ce résultat fondamental qui confère à la notion d'équivalence linéaire tout son intérêt.

Les observateurs de cette (ou de ces) équivalence linéaire vont constituer des systèmes de référence privilégiés pour décrire l'Univers. On voit apparaître ici une différence importante avec la théorie de la Relativité, pour laquelle tous les systèmes de référence sont équivalents. MILNE montre que choisir un nombre positif c suffit aux observateurs pour attribuer à un évènement quelconque une coordonnée de lieu et une coordonnée d'époque, par simple lecture des horloges. En supposant que le nombre c est le même pour tous, on peut, à l'aide des propriétés de l'équivalence linéaire, déterminer les formules de transformation permettant de passer des observations d'un membre de l'équivalence à celles d'un autre. Ces formules dépendent évidemment de la fonction génératrice ψ adoptée.

MILNE a étudié plusieurs types de fonction ψ. Citons par exemple, les formes suivantes :

$$\psi(t) = A \frac{t^s}{t_o^{s-1}}$$

$$\psi(t) = \frac{t_o}{\text{Log}\,(\frac{t_o}{t})}$$

$$\psi(t) = (t^2 - t_o^2)^{1/2}$$

Deux autres fonctions vont retenir plus particulièrement notre attention. Tout d'abord, la fonction génératrice la plus simple que l'on puisse envisager :

$$\psi(t) = t \qquad \text{I-9}$$

Cette fonction correspond à un groupe d'observateurs en mouvement relatif uniforme les uns par rapport aux autres. L'équivalence sera alors appelée "équivalence du mouvement uniforme". Les formules de transformation auxquelles elle conduit sont, évidemment, les fameuses relations de LORENTZ, que l'on retrouve ainsi, comme cas particulier d'une théorie beaucoup plus générale.

La seconde fonction génératrice qui nous intéresse est la suivante :

$$\psi(t) = t_o \cdot \text{Log} \left(\frac{t}{t_o}\right) \qquad \text{I-10}$$

Dans ce cas, les observateurs sont au repos les uns par rapport aux autres, et on parle d'"équivalence stationnaire". Les formules de transformation montrent qu'il existe une simultanéité absolue entre toutes les horloges, et par conséquent, un temps universel commun à tous les observateurs.

Comme nous l'avons signalé un peu plus haut, on peut passer de l'équivalence du mouvement uniforme à l'équivalence stationnaire par une regraduation convenable des horloges. La relation de regraduation est la suivante {3} :

$$\tau = t_o \cdot \text{Log} \left(\frac{t}{t_o}\right) + t_o \qquad \text{I-11}$$

II) LES DEUX ECHELLES DE TEMPS

Ayant retenu les deux fonctions génératrices I-9 et I-10, nous sommes donc en présence de deux équivalences linéaires, ayant chacune leur échelle de temps, nous permettant, nous dit MILNE, de décrire l'Univers.

Dans la première, l'Univers est constitué de particules en mouvement relatif uniforme. Chaque particule se déplace radialement vers l'extérieur par rapport aux autres, avec une vitesse proportionnelle à sa distance. Le système "crée" l'espace dont il a besoin, au fur et à mesure de son expansion, et occupe une sphère de rayon R = ct. Pour un observateur situé à l'intérieur, le système a toutes les propriétés d'un espace infini et euclidien.

Dans la seconde, les particules sont immobiles. L'espace est infini et hyperbolique. Il existe une simultanéité absolue puisque tous les observateurs sont au repos. Le temps τ a la même

valeur en tout point du système.

Quelle est l'échelle de temps t ou τ que nous devons identifier avec le temps de la physique newtonienne ? La réponse à cette question ne peut être obtenue que par une étude approfondie de la dynamique, étude trop vaste pour être exposée ici. Aussi indiquons-nous simplement les conclusions de MILNE.

La mécanique de NEWTON et la gravitation sont traitées dans l'échelle τ ; autrement dit, la physique fait appel dans ce domaine à une variable temporelle identifiable à τ. Les systèmes "inertes" de NEWTON sont ceux qui sont au repos cosmique, c'est-à-dire les membres de l'équivalence stationnaire. Par contre, la théorie de l'électromagnétisme est développée dans l'échelle t. Il y a, ainsi, une certaine ambigüité dans toute la physique contemporaine, qui fait appel tantôt à une échelle de temps, tantôt à l'autre, sans que cela apparaisse explicitement.

Les deux échelles de temps ont, bien entendu, des propriétés différentes. L'échelle t est l'échelle absolue. En effet, à la différence de τ, elle ne fait pas intervenir une constante arbitraire t_o. De plus, elle possède une origine naturelle ; $t = 0$ correspond à l'époque de la coïncidence de tous les membres, c'est-à-dire à celle de la création de l'Univers. La théorie permet, ainsi, d'assigner un âge à celui-ci, âge qui est une borne dans l'échelle de temps. Il n'y a pas de valeur négative de t ; on ne peut pas remonter indéfiniment l'axe des temps.

L'échelle τ est, au contraire, une échelle relative, dépendant du choix du paramètre t_o. Physiquement, t_o est la valeur de t à laquelle on fait coïncider les échelles t et τ :

$$t = t_o \implies \tau = t_o = t$$

$$\frac{d\tau}{t_o} = \frac{dt}{t} \implies d\tau = dt$$

A ce moment là, les horloges graduées en t et en τ sont donc en accord pour la date et la vitesse. L'époque de la création ($t = 0$) se trouve rejetée à $\tau = -\infty$; le temps τ peut ainsi varier de moins l'infini à plus l'infini.

La théorie de MILNE permet donc d'établir deux types de relations. Les unes, utilisant l'échelle t, sont fondamentales ; elles tiennent compte en effet de l'histoire de l'Univers, qui n'apparaît pas, ainsi, comme quelque chose de statique, donné une fois pour toutes, mais comme un système évoluant selon son âge et sa constitution. Les autres, établies dans l'échelle (τ, t_o) sont qualifiées par MILNE de relations éphémères. Elles ne tiennent pas compte du passé de l'Univers, mais permettent de rendre compte de son comportement pendant un certain laps de temps.

III) CONCLUSION

MILNE a élaboré cette théorie pour donner, nous l'avons dit, une explication rationnelle de l'expansion de l'Univers. Nous avons brièvement esquissé le résultat auquel il est parvenu de ce point de vue. Son modèle a pour mérite d'expliquer très simplement {4} la loi empirique proposée en 1929 par HUBBLE, pour exprimer le décalage vers le rouge des raies émises par les nébuleuses extra-galactiques (par effet DOPPLER) :

$$v = \frac{r}{T_o}$$

v : vitesse de déplacement radial
r : distance
T_o : C^{te} pour toutes les nébuleuses $\# 1{,}3\ 10^9$ ans

Dans l'équivalence du mouvement uniforme, les particules se déplacent, en effet, vers l'extérieur, avec une vitesse proportionnelle à leur distance, c'est-à-dire exactement selon la loi de HUBBLE.

Quant à la portée actuelle des idées de MILNE nous ne saurions en juger. WHITROW {6}, dans un livre publié en 1961, ne fait que quelques allusions aux travaux de son maître, ne laissant pas présager le crédit qui leur est accordé aujourd'hui. Comme MILNE l'a fait remarquer lui-même, sa théorie est juste, ou plus précisément, auto-cohérente. Il reste à déterminer si l'axiomatique choisie peut effectivement s'appliquer à notre Univers.

- NOTATIONS -

A : paramètre
c : constante
r : distance
s : paramètre
t : temps de l'équivalence du mouvement uniforme
T_o : constante de HUBBLE
α : coefficient réel
θ : fonction
ϕ : fonction
Φ : fonction
τ : temps de l'équivalence stationnaire
ψ : fonction

- BIBLIOGRAPHIE -

{1} E.A. MILNE
Zeitschrift für Astrophysik, 6, 1, (1933)

{2} E.A. MILNE
"Relativity, Gravitation and World structure" - Oxford Clarendon Press,(1935)

{3} E.A. MILNE
Proceedings of the Royal Society of London, A158, 324, (1937)

{4} E.A. MILNE
Astrophysical Journal, 91, 129, (1940)

{5} E.A. MILNE
"Kinematic Relativity" - Oxford Clarendon Press, (1950)

{6} G.J. WHITROW
"The Natural philosophy of time" - Nelson & Sons, (1961)

- Chapitre IV -

TEMPS THERMODYNAMIQUE

La notion de temps thermodynamique a été introduite par PRIGOGINE, au cours de son étude des phénomènes irréversibles {2}. Depuis cette époque, la question ne semble pas avoir sensiblement évolué ; en effet, nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un seul article {3}, d'ailleurs contemporain du mémoire de thèse de PRIGOGINE, traitant de ce sujet. De ce fait, notre rôle va se borner à rapporter les propositions de PRIGOGINE en ce domaine.

I) DEFINITION DU TEMPS THERMODYNAMIQUE

Considérons un système (au sens thermodynamique du terme) qui, à un certain moment, devient le siège de phénomènes irréversibles. Ceci se traduit par une augmentation de l'entropie que l'on peut exprimer sous la forme :

$$dS = d_e S + d_i S$$

Le premier terme, $d_e S$, est dû à un échange d'entropie avec le milieu extérieur ; le second, $d_i S$, résulte d'une production d'entropie à

l'intérieur du système ; en vertu du deuxième principe, $d_i S$ est positif ou nul. La quantité d'entropie apparaissant ainsi, par unité de temps et de volume, dans le système est appelée "source d'entropie" et notée $\sigma[S]$. Dans le cas général $\sigma[S]$ est une fonction du temps, dont l'expression dépend, par conséquent, de l'échelle temporelle adoptée. C'est ce qui permet à PRIGOGINE d'introduire la notion de temps thermodynamique.

Parmi toutes les échelles, il en existe une, en effet, telle que la source d'entropie soit une constante indépendante du temps. C'est cette échelle particulière que PRIGOGINE qualifie de thermodynamique, et désigne par la lettre τ :

$$\sigma[S_\tau] = \alpha$$

La variation d'entropie ne dépend, pour sa part, que du système considéré et non de l'échelle temporelle choisie. Par conséquent :

$$dS = \sigma[S_t] \cdot dt = \sigma[S_\tau] \cdot d\tau$$

d'où : $$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\sigma[S_t]}{\sigma[S_\tau]} = \frac{\sigma[S_t]}{\alpha}$$

Grâce à cette expression, il est possible de trouver, par intégration, la relation existant entre le temps thermodynamique τ et le temps t :

$$\int d\tau = \frac{1}{\alpha} \int \sigma[S_t] \cdot dt$$

Les conditions aux limites et la valeur de α restent à préciser. Tout d'abord, pour simplifier, on pose qu'à l'instant initial les deux échelles coïncident :

$$t_o = \tau_o$$

En outre, on choisit α de telle sorte que :

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{t_o} = 1 \quad \Longrightarrow \quad \alpha = \sigma[S_{t_o}]$$

c'est-à-dire qu'au moment où débutent les phénomènes irréversibles, les deux échelles de temps sont confondues à des infiniment petits près, d'ordre supérieur au premier :

$$\int_{o}^{\tau} d\tau = \frac{1}{\sigma[S_{t_o}]} \int_{t_o}^{t} \sigma[S_t].dt \qquad \text{I-12}$$

L'équation I-12 permet ainsi de calculer exactement le lien qui unit le temps usuel t et le temps thermodynamique τ, à condition, bien entendu, de connaître la fonction $\sigma[S_t]$. Toute la difficulté réside à ce niveau, puisque $\sigma[S_t]$ dépend du système considéré et que, tout au moins jusqu'à présent, on ne dispose pas de règles générales permettant de la connaître *a priori*.

II) EXEMPLES D'APPLICATION

Envisageons tout d'abord le cas d'un système fermé ($d_e S = 0$), dans lequel se produit une certaine réaction chimique, seule responsable de la variation d'entropie. On peut montrer {4} que le degré d'avancement ζ de cette réaction s'approche de la valeur à l'équilibre ζ_e de façon exponentielle, quand le système est suffisamment proche de cet équilibre :

$$\zeta = \zeta_e \left[1 - \exp(-bt)\right]$$

b : coefficient réel positif

La vitesse de la réaction a alors pour expression :

$$v = \frac{d\zeta}{dt} = \zeta_e . b . \exp(-bt)$$

Toujours au voisinage de l'équilibre, l'affinité chimique A au sens de DE DONDER {1} et la vitesse sont proportionnelles l'une à l'autre :

$$A = \frac{1}{a} v = \zeta_e \frac{b}{a} \exp(-bt)$$

a : coefficient positif

La source d'entropie au cours d'une transformation isotherme à la température T est égale au produit de l'affinité par la vitesse :

$$\sigma[S_t] = \frac{1}{T} \; A.v = \frac{1}{T} \; \zeta_e^2 . b^2 . \exp\,(-\,2\,bt)$$

d'où :

$$\frac{\sigma[S_t]}{\sigma[S_{t_o}]} = \exp\,(-\,2b\,(t - t_o))$$

Par application de la relation I-12, on obtient :

$$\tau - \tau_o = \frac{1}{2b}\,[1 - \exp\,(-\,2b\,(t - t_o))] \qquad \text{I-13}$$

La quantité $\frac{1}{b}$ est homogène à un temps, ce qui suggère un rapprochement avec un temps de relaxation introduit, ici, par la réaction chimique.

D'après l'expression I-13, nous voyons que le temps τ est une fonction monotone croissante du temps t. Il varie depuis τ_o (ou t_o) jusqu'à une limite, vers laquelle il tend de façon asymptotique, égale à $\frac{1}{2b} + \tau_o$ (a).

Envisageons maintenant un cas un peu plus général. Très souvent, lorsqu'à la suite d'une perturbation un système s'approche d'un état d'équilibre, la production d'entropie au cours de son évolution diminue constamment. Dans ces conditions :

$$\frac{d\,\sigma[S_t]}{dt} < 0$$

De plus, cette décroissance a, le plus souvent, un caractère monotone. Il est alors utile d'exprimer la source d'entropie sous la forme d'un développement en série faisant apparaître ces deux propriétés, ce

(a) *On remarque que l'équation I-13 est identique à l'expression I-8, obtenue à partir des résultats de LECOMTE du NOÜY. Sans aucun doute, ce rapprochement est-il purement formel. Cependant, il y a peut-être là l'indice d'une relation assez fréquente entre temps caractéristique d'un système τ et temps usuel t.*

qui conduit à :

$$\sigma[S_t] = \alpha_o + \frac{\alpha_1}{t + \beta} + \frac{\alpha_2}{(t + \beta)^2} + \ldots$$

Dès lors, il devient possible d'expliciter la relation entre les deux échelles de temps :

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{1}{\alpha}\,\sigma[S_t] = \frac{\alpha_o}{\alpha} + \frac{\alpha_1}{\alpha}\,\frac{1}{t + \beta} + \frac{\alpha_2}{\alpha}\,\frac{1}{(t + \beta)^2} + \ldots$$

d'où, par intégration (équation I-12) :

$$\tau - \tau_o = \frac{\alpha_o}{\alpha}\,(t - t_o) + \frac{\alpha_1}{\alpha}\,\mathrm{Log}\,\left(\frac{t + \beta}{t_o + \beta}\right) + \frac{\alpha_2}{\alpha}\,\frac{t - t_o}{(t + \beta)(t_o + \beta)} + \ldots$$

Par ailleurs, à l'équilibre la source d'entropie est nulle, ce qui implique la condition :

$$\sigma[S_t] \to 0 \qquad \text{quand} \qquad t \to +\infty$$

De ce fait, le coefficient α_o du développement en série est nul. Si, dans une première approximation, on ne retient que le premier terme de ce développement, il vient alors :

$$\sigma[S_t] = \frac{1}{t + \beta} \qquad\qquad \sigma[S_{t_o}] = \frac{1}{t_o + \beta} = \alpha$$

d'où :

$$\frac{\alpha_1}{\alpha} = t_o + \beta$$

et par suite :

$$\tau = t_o + (t_o + \beta)\,\mathrm{Log}\,\left(\frac{t + \beta}{t_o + \beta}\right)$$

Enfin, on peut toujours choisir t_o de manière à ce que β soit nul, ce qui conduit à l'expression :

$$\tau = t_o + t_o\,\mathrm{Log}\left(\frac{t}{t_o}\right) \qquad\qquad \text{I-14}$$

PRIGOGINE estime que cette relation[a] doit s'appliquer, en particulier, aux organismes vivants, pour lesquels la production d'entropie diminue constamment au cours de l'existence. On constate effectivement que l'expression I-14 est formellement très proche de celle proposée par BACKMAN pour le temps organique, et de celle donnée par LECOMTE du NOÜY pour le temps physiologique. En effet, mis à part quelques détails dans la formulation, la variable temporelle efficace est, dans ces trois cas, une grandeur variant comme le logarithme du temps usuel t.

III) CONCLUSION

Bien que l'étude thermodynamique des phénomènes irréversibles se soit considérablement développée ces dernières années, la suggestion de PRIGOGINE n'a pas reçu, pour sa part, de prolongements, comme nous l'avons d'ailleurs signalé au début de ce chapitre. La situation en est donc au point qui vient d'être exposé. Ainsi que nous l'avons vu, une recherche systématique des fonctions $\sigma[S_t]$ serait nécessaire pour approfondir cette question et dégager, peut-être, des lois générales applicables à certains types de systèmes. Pour l'instant, cette étude n'a pas été encore entreprise et reste, par conséquent, à réaliser.

(a) *Dans l'équation I-14, on reconnaît la formule de transformation I-11, calculée par MILNE, permettant de passer du temps de l'équivalence du mouvement uniforme à celui de l'équivalence stationnaire. La signification de t_o dans I-14 reste, cependant, à préciser, avant d'effectuer un rapprochement quelconque.*

- NOTATIONS -

a : nombre positif

A : affinité chimique

b : nombre positif

S : entropie

t : temps

T : température absolue

v : vitesse

α : constante

β : constante

ζ : degré d'avancement

$\sigma[s]$: source d'entropie

τ : temps thermodynamique

- BIBLIOGRAPHIE -

{1} T. DE DONDER
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique - Classe des Sciences , 23, 936, (1937)
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique - Classe des Sciences , 24, 15, (1938)

{2} I. PRIGOGINE
"Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles"
Thèse d'Agrégation - Université Libre de Bruxelles, (1945)
Editions DESOER - Liège, (1947)

{3} T. DE DONDER
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique - Classe des Sciences , 31, 560, (1945)

{4} R. DEFAY et I. PRIGOGINE
"Thermodynamique chimique" - Editions DESOER - Liège, (1950)

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES

Plusieurs tentatives d'introduction d'une variable temporelle, différente du temps de NEWTON, viennent d'être rappelées dans la première partie. Nous nous proposons, maintenant, à partir de considérations voisines sur la nature de cette variable, d'étudier les premiers éléments d'une phénoménologie, proposée par PACAULT {4, 10}, susceptible de s'appliquer aux problèmes d'évolution. Autrement dit, nous allons essayer de vérifier s'il existe certaines règles, ou lois, régissant les phénomènes évolutifs, dans le but, tout à la fois, de les décrire et de les prévoir. Deux notions sont à la base de cette recherche :

- d'une part, celle de "système", c'est-à-dire de l'entité dont on considère la transformation
- d'autre part, celle d'"évolution", et, corrélativement, de temps.

C'est pourquoi nous parlerons d'une phénoménologie de l'évolution des systèmes.

- Chapitre I -

UNE PHENOMENOLOGIE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES

I) DEFINITIONS

La méthode d'étude que nous tentons de développer doit s'appliquer, naturellement, à une réalité physique que nous appelons "système". Que doit-on entendre par là ? En fait, la notion de système est très fluctuante selon le point de vue retenu, et on peut en donner de nombreuses définitions. Nous avons choisi d'adopter une définition opérationnelle, semblable à celle qui est utilisée en thermodynamique : le *système* est une portion de l'Univers, que l'observateur délimite arbitrairement dans le but de l'étudier. Tout ce qui n'est pas inclus dans le système constitue le *milieu extérieur*. Dans ces conditions, le système est décrit, soit par ses limites spatiales, soit par les éléments qui le constituent, ou même par les deux à la fois.

La définition proposée ci-dessus précise la nature et l'étendue du système. Mais, elle ne donne aucune indication sur son "état", dont la connaissance est, cependant, indispensable pour l'analyse de ses transformations. Nous convenons, donc, de repérer l'*état* du système grâce à un certain nombre de grandeurs physiques, si possible

mesurables, qualifiées de *propriétés* du système et notées P_i : il s'agit, par exemple, de sa température, de sa couleur, de son pH, etc. Le dénombrement des propriétés à prendre en considération est, comme le système lui-même, à la discrétion de l'observateur. Ce dernier doit, par conséquent, préciser simultanément, quel système il étudie, et quelles sont les propriétés P_i lui servant à le décrire. Dans l'ébauche de phénoménologie amorcée ici, nous n'envisagerons, bien entendu, comme d'ailleurs la thermodynamique la plus classique,que le cas simple où les propriétés P_i ont même valeur en tout point du système. Ceci sous-entend que les propriétés sont des grandeurs macroscopiques. Autrement dit, P_i n'est pas fonction des coordonnées d'espace, mais seulement du temps.

Parmi les nombreux états possibles d'un système, il en est un type important pour nos préoccupations actuelles, celui des états d'"équilibre". Comment les définir ? De même qu'en thermodynamique, science de l'énergie et de l'entropie, la condition d'équilibre d'un système s'écrit, selon le cas :

$dS = 0$ (à volume et énergie interne constants)
$dF = 0$ (à volume et température constants)
$dG = 0$ (à pression et température constantes)

en phénoménologie de l'évolution des systèmes on peut le traduire, de façon analogue, par la relation :

$$\frac{dP_i}{dt} = 0 \qquad \text{quel que soit } P_i$$

L'*état d'équilibre* d'un système est donc un état tel qu'aucune propriété ne varie au cours du temps. Dans la mesure où on a déjà spécifié que $dP_i/dx = 0$, cette définition de l'équilibre rejoint celle de la thermodynamique.

Comme l'indique le sens commun des termes utilisés, un système hors d'équilibre est un système qui évolue. Mathématiquement l'"évolution" est donc égale au non-équilibre (au sens booléen), et s'exprime de la manière suivante :

il existe au moins une propriété P_i telle que $\frac{dP_i}{dt} \neq 0$

Ainsi, l'*évolution* d'un système se traduit par le fait qu'au moins une de ses propriétés varie au cours du temps.

Les notions d'équilibre et d'évolution présentées ci-dessus font explicitement appel au temps, par le jeu des équations différentielles employées. Pour l'instant, il va de soi que nous adoptons simplement le terme dans son acception usuelle. Cependant, il faut souligner que les équations ne font nullement référence à une échelle particulière, à un garde-temps précis.

II) CONDITIONS ET DESCRIPTION DE L'EVOLUTION

Les états évolutifs sont, par définition, des états transitoires. Au contraire, un système à l'équilibre, au sens où nous l'avons précisé plus haut, n'évolue jamais spontanément : aucune transformation d'origine interne ne peut l'affecter. La source d'une éventuelle mutation se trouve obligatoirement en dehors du système, c'est-à-dire dans le milieu extérieur. Par conséquent, deux situations sont possibles :

- ou bien le système est en cours d'évolution, et l'observateur peut le décrire ainsi
- ou bien le système est en équilibre, et l'observateur doit provoquer, ou attendre, une modification du milieu extérieur.

Bien entendu, nous allons nous intéresser au second cas, dont l'importance pratique - au moins sur le plan quantitatif - est de loin la plus grande. Au bout du compte, il s'agit donc d'étudier l'évolution, qui conduit un système d'un état d'équilibre à un autre, à la suite d'une perturbation apportée par le milieu extérieur.

Ainsi, le type d'évolution que nous envisageons suppose un premier fait : un changement du milieu extérieur. Le plus souvent, celui-ci est à la disposition de l'expérimentateur, qui peut agir sur certains facteurs conditionnant l'équilibre, et, par conséquent, l'évolution du système considéré. Nous appelons ces facteurs des *paramètres* et les désignons par la lettre p_i. Ces paramètres peuvent, aussi, être

considérés dans certains cas comme des propriétés du système ; un exemple très connu : la température. La distinction entre les deux notions est alors purement opérationnelle.

L'ensemble des considérations précédentes peut se résumer de la façon suivante :

- un système en état d'équilibre est décrit par un groupe de propriétés (dont les valeurs sont bien entendu constantes). Son état dépend du milieu extérieur, qui exerce son influence par l'intermédiaire d'un certain nombre de paramètres
- à un moment donné, un (ou plusieurs) paramètre change. De ce fait, le système est hors d'équilibre, et se met à évoluer, c'est-à-dire que l'une, au moins, des propriétés varie au cours du temps
- au terme de son évolution, le système est à nouveau en équilibre, son état étant décrit par le même groupe de propriétés ayant, ou non, des valeurs différentes selon les cas.

Pour exprimer analytiquement l'évolution du système, l'observateur est dans l'obligation d'introduire une échelle de temps qui lui sert de repère. Dans la grande majorité des cas, il utilise un chronomètre, ou quelque chose d'équivalent, et sa référence temporelle est donc le temps t de la mécanique de NEWTON. Généralement, on choisit pour origine le moment où se produit la perturbation apportée par le milieu extérieur. On détermine ainsi, en mesurant les variations d'une propriété P_i et le temps t, la fonction $P_i(t)$ qui caractérise la transformation envisagée. Pour des raisons de commodité qui apparaîtront ultérieurement, nous préférons représenter l'évolution par une fonction un peu différente de la précédente, fonction que nous appelons le *degré d'évolution* α. Il s'agit simplement de normaliser le résultat obtenu, le degré d'évolution α_{P_i} relatif à la propriété P_i étant défini par la relation :

$$\alpha_{P_i} = \frac{P_i(t) - P_i(o)}{P_i(\infty) - P_i(o)}$$

$P_i(o)$: valeur de la propriété P_i au début de la transformation

$P_i(t)$: valeur de la propriété P_i à l'instant t

$P_i(\infty)$: valeur de la propriété P_i à la fin de la transformation

Cette grandeur est, d'une part, sans dimension, et varie, d'autre part, de 0 à 1 quelle que soit la propriété considérée. De plus, si dP_i/dt garde un signe constant au cours de l'évolution, α_{P_i} est borné dans l'intervalle (0/1).

III) PHENOMENOLOGIE

Le mode de représentation de l'évolution d'un système, décrit dans le paragraphe précédent, s'applique à n'importe quel type de transformation. Pour mettre en place une phénoménologie, nous allons restreindre un peu le champ d'investigation, en limitant l'étude au cas où tous les paramètres p_i sont indépendants du temps. Autrement dit, le milieu extérieur peut être considéré, du point de vue de son influence sur le système, comme parfaitement statique pendant toute la durée de l'évolution. La transformation n'est pas modulée dans le temps par le milieu extérieur, et reflète strictement le comportement du système lui-même. Expérimentalement, ceci veut dire que toutes les observations doivent être réalisées d'une manière "iso" (isotherme, isobare, etc) par rapport à tous les paramètres ayant une influence sur le système. En pratique, c'est d'ailleurs ce que l'on s'attache généralement à faire, ce qui suppose, mentionnons-le au passage, un dénombrement complet des p_i. En imposant la condition :

$$\frac{dp_i}{dt} = 0 \qquad \text{quel que soit } p_i$$

nous traduisons simplement le fait que l'objet de notre intérêt est le système en tant que tel, et non pas le milieu extérieur, dont le rôle est uniquement celui de révélateur.

Pour savoir comment se comporte le système dans un environnement donné, on réalise, en général, une série d'expériences en faisant varier le milieu extérieur, c'est-à-dire, que l'on construit expérimentalement une suite de fonctions représentant l'évolution du système pour différentes valeurs des paramètres :

$$\alpha_P = f(t) \quad \text{pour } p_i' \; ; \; p_j' \; ; \; \ldots$$
$$\alpha_P = g(t) \quad \text{pour } p_i'' \; ; \; p_j'' \; ; \; \ldots$$
$$\alpha_P = h(t) \quad \text{pour } p_i''' \; ; \; p_j''' \; ; \; \ldots$$

S'agissant du même système (ou d'un groupe de systèmes identiques, ce qui est la même chose), les fonctions f(t), g(t), h(t), etc, sont certainement liées entre elles; reste à déterminer de quelle manière, mais pour cela des hypothèses sur le système auquel on a affaire sont indispensables.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de préciser davantage les conditions dans lesquelles on étudie l'évolution. En effet, on conçoit aisément que le domaine de variation des paramètres ne peut pas être infini. Il faut, par conséquent, en donner les limites. Nous avons vu que les transformations du système ont toujours lieu entre deux états d'équilibre sous la dépendance des paramètres p_i. Dans une suite d'expériences, ces états ne sont donc jamais identiques à eux-mêmes, au sens où nous l'entendons, puisque une (ou plusieurs) propriété P_i change de valeur. La notion importante étant, évidemment, celle de système, nous définissons, toutefois, un *état initial* et un *état final*, caractérisés par la nature, la structure et le type d'interactions des éléments constitutifs du système. Ces deux états, relatifs uniquement à la constitution du système, doivent rester les mêmes pour que celui-ci conserve son identité. Le domaine de variation des paramètres que nous envisageons est donc tel, que les transformations aient toujours lieu entre le même état initial et le même état final, c'est-à-dire concernent toujours le même système. Pour préciser les idées, voici un exemple simple : l'eau sous la pression atmosphérique est dans le même état (initial ou final) à 10° C ou à 30° C, mais ce n'est plus le cas à -10° C, sa structure étant différente.

Les systèmes macroscopiques objets de cette étude peuvent être décomposés, au moins par l'esprit, en sous-systèmes plus ou moins liés les uns aux autres. Selon la force de ces liaisons, on peut en distinguer plusieurs types :

- si les liaisons sont faibles, voire nulles, on a affaire à une collection d'éléments indépendants, que nous désignons par *population*. Le comportement d'un élément est sans influence sur celui des autres, et le système est donc régi par des lois purement statistiques. L'exemple auquel on pense immédiatement est celui des molécules d'un gaz sous faible pression

- les liaisons étant plus importantes, les éléments du système sont interdépendants. Il existe un certain degré d'organisation ; la population fait place à une *société*. Un système de ce type obéit à des lois plus complexes, ne découlant pas de la simple analyse statistique. C'est, par exemple, le cas d'une culture de bactéries

- enfin, les liaisons sont si fortes qu'il devient impossible de scinder le système sans lui faire perdre son identité. L'organisation est prépondérante. Nous qualifions ce système d'*individu*. Un individu est régi par des lois propres à sa constitution et à sa structure.

Cette classification[(a)] est, cela va de soi, très schématique ; elle vise seulement à mettre en relief le fait que le comportement des systèmes fortement organisés est sous l'étroite dépendance de leur constitution. Cette remarque est à la base de notre première hypothèse. En effet, quand un individu se met à évoluer à la suite d'une sollicitation extérieure, on peut penser que sa transformation se règle sur une échelle de temps interne, propre à sa nature, que l'on peut appeler le *temps du système*. Nous désignerons cette variable temporelle hypothétique par la lettre τ.

(a) *Bien entendu, un groupe d'individus peut donner naissance à une population, puis à une société, et enfin à un autre individu. Ainsi, par exemple, on passe de la cellule à l'être vivant.*

Première hypothèse : *un individu possède une échelle de temps propre*

Si des contraintes extérieures répétées conduisent le système du même état initial au même état final, celui-ci se comportera toujours de la même manière puisqu'il devra effectuer, à chaque fois, la même transformation. De façon plus concise, on dira que sa fonction d'évolution est unique dans son échelle de temps propre :

$$\alpha_P = \phi_P (\tau - \tau_o) \qquad \tau_o : \text{instant du début de l'évolution dans l'échelle } \tau$$

quelles que soient les valeurs des paramètres p_i (à condition de conserver l'état initial et l'état final). S'il est possible de déterminer comment les deux échelles de temps t et τ sont reliées entre elles, on peut, à partir de là, déduire le lien existant entre les fonctions f(t), g(t), h(t), etc, relevées par l'observateur. Malheureusement, la relation qui unit t et τ n'est pas connue. Comme nous allons le voir, il n'est pas nécessaire de lui donner une forme explicite, si on fait intervenir une hypothèse complémentaire, concernant le rôle des paramètres p_i. Nous supposons que l'influence de ceux-ci est traduite, dans sa totalité, par une certaine constante k (appelée *constante d'évolution*) multiplicative du temps t. C'est la deuxième hypothèse qui peut s'exprimer ainsi :

Deuxième hypothèse : *la relation entre les deux échelles de temps est du type :* $\tau - \tau_o = \eta(kt)$
avec : $k = \theta(p_i, p_j, \ldots)$

Dans ces expressions, η et θ désignent deux fonctions inconnues.

Quelles conséquences peut-on prévoir sur le plan des observations ? Dans une première expérience, nous obtiendrons, à partir des conditions :

$$p_i = p_i' \quad ; \quad p_j = p_j' \quad ; \quad \ldots$$

les relations successives suivantes :

$$k = \theta_{(p'_i\ ,\ p'_j\ ,\ \ldots)} = k'$$

$$\tau - \tau_o = \eta(k't)$$

$$\alpha_P = f(t) = \phi_P(\tau - \tau_o) = \phi_P(\eta(k't))$$

soit, en posant :

$$\Psi_P = \phi_P \cdot \eta$$

$$\alpha_P = f(t) = \Psi_P(k't)$$

De même, dans une seconde expérience avec :

$$p_i = p''_i \quad ; \quad p_j = p''_j \quad ; \quad \ldots$$

on aboutira à :

$$\alpha_P = g(t) = \Psi_P(k''t)$$

et ainsi de suite. Nous voyons alors que les fonctions f(t), g(t), etc, ne sont pas quelconques, chacune ayant la même forme analytique Ψ_P, et différant des autres par la seule variable mise en jeu. Cette conclusion est particulièrement intéressante, car elle nous permet de voir que les courbes représentant le degré d'évolution α_P en fonction du temps t ont une propriété topologique tout à fait remarquable. En effet, les deux expressions :

$$\alpha_P = f(t) = \Psi_P(k't)$$

$$\alpha_P = g(t) = \Psi_P(k''t)$$

montrent que, dans la représentation (α_P, t), on passe de la courbe f(t) à la courbe g(t) en multipliant les abscisses de la première par le rapport k''/k'. Nous dirons que ces courbes d'évolution sont *affines* par rapport à l'axe des temps.

Dans le cadre que nous venons de développer, on arrive donc à la conclusion suivante :

l'évolution de certains systèmes est décrite par l'expression :

$$\alpha_P = \Psi_P(kt)$$

les courbes d'évolution sont donc affines par rapport au temps.

On retrouve ici la règle proposée par PACAULT en 1967 {4}.

IV) APPLICATION

L'analyse de l'évolution des systèmes à l'aide de la phénoménologie précédente est extrêmement simple à réaliser. Il suffit, en effet, de considérer plusieurs courbes d'évolution d'un système, et de vérifier si elles sont affines. En pratique, un moyen commode consiste à représenter le degré d'évolution en fonction du logarithme du temps t ; dans ce diagramme les courbes doivent être superposables les unes aux autres par une translation le long de l'axe des abscisses, la constante de translation étant égale au logarithme du rapport k''/k'. Selon le cas, ce critère sera vérifié par l'expérience, ou ne le sera pas.

Si les courbes d'évolution sont affines, c'est-à-dire si la phénoménologie proposée s'applique, cela peut être attribué, soit à un système fortement organisé entrant dans le cadre des hypothèses émises, soit à un système quelconque dont l'évolution est fortuitement conforme à la règle énoncée. Dans un cas comme dans l'autre, la fonction Ψ_P permet de décrire l'évolution d'une manière particulièrement concise, une seule courbe ou une seule équation étant nécessaire. De plus, si on peut déterminer la fonction :

$$k = \theta(p_i, p_j, \ldots)$$

on sera en mesure de prédire le comportement du système quelles que

soient les conditions dans lesquelles il se trouve placé. Pour ce genre de système, la phénoménologie se révèle tout à fait intéressante, puisqu'elle met entre les mains de l'observateur un instrument de description et de prévision très efficace.

Quand l'affinité mathématique n'est pas obtenue, plusieurs raisons peuvent être invoquées. En premier lieu, l'une ou l'autre (ou les deux) des hypothèses faites est en cause, soit que le système ait une organisation trop faible pour lui conférer une échelle de temps propre, soit que l'influence des paramètres p_i s'exprime d'une manière différente. En ce cas, la phénoménologie n'a d'autre utilité que de mettre ceci en relief. Cependant, une autre possibilité réside dans le fait que les conditions nécessaires à l'application de l'analyse ne sont pas réunies :

- l'état initial et/ou l'état final varient
- la condition $\frac{dp_i}{dt} = 0$ quel que soit p_i n'est pas respectée.

Avant de conclure, l'observateur devra donc s'assurer, en étudiant avec soin le protocole expérimental, qu'il n'en est rien. En pratique, cette vérification peut avoir une conséquence importante, car elle permet de mettre en évidence des faits jusque là insoupçonnés. En effet, on peut ainsi découvrir un changement dans la constitution du système (état initial et final), non révélé par les propriétés P_i mesurées. Mais surtout, on dispose là d'un moyen de s'assurer que les paramètres p_i conditionnant l'évolution ont été, sinon dénombrés, du moins maîtrisés. Or, on le sait, ceci constitue une des principales difficultés de toutes les études, dans lesquelles on cherche à mesurer l'influence d'un des paramètres, tous les autres étant supposés constants.

Si cette phénoménologie s'applique effectivement, elle est, on le voit, d'un très grand intérêt pour toutes les sciences expérimentales s'occupant d'évolution. Dans les chapitres suivants, nous verrons ce qu'il en est dans le domaine de la cinétique chimique.

Remarques :

La fonction d'évolution ϕ_P, et par conséquent Ψ_P, est relative à la propriété P choisie pour décrire la transformation. A la limite, il y aura donc autant de fonctions Ψ_P que de propriétés choisies. Cependant, plusieurs propriétés peuvent aussi constituer les différents aspects sensibles de la même entité, auquel cas elles ont une fonction d'évolution commune.

La fonction θ, qui exprime l'influence des paramètres p_i sur le système, est, en revanche, indépendante de la propriété considérée. Quelle que soit la méthode permettant de suivre l'évolution, on doit donc aboutir à une seule relation :

$$k = \theta(p_i, p_j, \ldots)$$

Il ne sera pas inutile de vérifier expérimentalement, dans la mesure du possible, ce corollaire. Notons que grâce à lui, l'observateur est à même de prévoir l'effet des paramètres p_i sur toute les fonctions d'évolution Ψ_P qu'il connaît, sans avoir à réaliser d'expérience.

Pour certains systèmes les deux échelles de temps peuvent être proportionnelles, la fonction η étant égale à 1. De manière à conserver à la variable τ la dimension d'un temps, la constante d'évolution k doit rester sans dimension. Par ailleurs, les déterminations expérimentales de k sont relatives. Il faut donc choisir un état de référence, que l'on pourra qualifier d'*état standard*.

- Chapitre II -

COMPARAISON AVEC LA CINETIQUE CHIMIQUE FORMELLE

L'évolution des systèmes chimiques est étudiée de façon étendue depuis la fin du XIXème siècle, et un formalisme a été élaboré pour rendre compte des phénomènes observés. Ce formalisme qui a reçu le nom de cinétique formelle, repose sur une règle empirique proposée en 1884 par VAN'T HOFF dans son ouvrage "Etudes de dynamique chimique", règle selon laquelle la vitesse d'une réaction chimique[(a)] est proportionnelle à la concentration de toute molécule prenant part à la réaction. S'agissant d'une description de phénomènes évolutifs, il paraît intéressant d'établir une comparaison entre ce formalisme et la phénoménologie présentée au chapitre précédent. Comme on le sait, la grandeur fondamentale en cinétique formelle est la concentration (d'un réactif ou d'un produit) ; pour simplifier, nous l'assimilerons, du point de vue phénoménologique, à une propriété, étant entendu que les résultats obtenus seront valables pour toute propriété physique mesurable,liée d'une façon quelconque (mais indépendante du temps) à la concentration.

(a) *Toutes les notions de base de la cinétique formelle sont supposées connues.*

I) REACTIONS AVEC ORDRE

Pour abréger le raisonnement, nous considèrerons les réactions à un seul composant, la démonstration pouvant être étendue sans difficulté au cas où il y en a plusieurs. Dans ces conditions, l'équation décrivant ce type de réaction en cinétique formelle s'écrit :

$$\frac{dc}{dt} = -k\, c^n$$

n : ordre de la réaction[(a)]
k : constante de vitesse
c : concentration du réactif à l'instant t

En tenant compte des conditions à l'origine ($t = 0$; $c = c_o$) on obtient, par intégration, après séparation des variables :

$$F(c, c_o) = kt \qquad \text{avec } F(c, c_o) = \int_{c_o}^{c} -\frac{dc}{c^n}$$

Le membre de gauche de cette égalité est une certaine fonction de la seule variable c, et de c_o qui caractérise l'état initial. Comme le degré d'évolution est défini par :

$$\alpha = \frac{c - c_o}{c_\infty - c_o} \qquad c_\infty : \text{concentration dans l'état final}$$

on peut remplacer cette fonction par une autre, faisant intervenir α et les quantités c_o et c_∞ :

$$F(c, c_o) = \Gamma(\alpha, c_o, c_\infty) = kt$$

(a) *Nous ne faisons pas d'hypothèse sur la valeur de n, traitant tout à la fois des réactions élémentaires (ordre = molécularité) et des réactions paramétrables par une équation de ce type.*

Considérant le même état initial et le même état final, l'influence des conditions dans lesquelles se trouve placé le système est contenue tout entière dans la constante de vitesse k qui multiplie le temps t. Certes, l'équation n'est pas résolue par rapport à α, mais nous voyons, malgré tout, que les déductions de la phénoménologie s'appliquent à ce système puisque, d'un côté, la fonction Γ se conserve et que, de l'autre, le temps est multiplié par un facteur unique. Formellement, d'ailleurs, c_o et c_∞ étant des constantes, nous pouvons transformer la dernière relation :

$$\Gamma(\alpha) = kt$$

soit :

$$\alpha = \Gamma^{-1}(kt) \qquad \text{avec } \Gamma^{-1} . \Gamma = 1$$

ce qui permet de retrouver la loi phénoménologique. Ainsi, le paramétrage par un ordre d'une transformation chimique est un cas particulier de celle-ci.

Cette conclusion est d'ailleurs valable pour toute équation cinétique, aussi complexe soit-elle, dans laquelle il apparaît un seul facteur lié aux conditions expérimentales (k dans l'exemple ci-dessus) multipliant toujours le temps.

II) REACTIONS COMPLEXES

En cinétique formelle, on désigne sous le nom de réaction complexe un ensemble de réactions élémentaires au sens de VAN'T HOFF, se produisant simultanément et/ou successivement. De la combinaison choisie dépend, bien sûr, la loi cinétique obtenue. Les variations sont en nombre infini, puisqu'on peut juxtaposer autant de réactions élémentaires que l'on veut. En fait, les calculs deviennent très vite inextricables. Une illustration des possibilités en la matière est donnée dans l'ouvrage de RODIGUIN et RODIGUINA {3}, qui comporte des équations s'étendant sur plusieurs pages. Sans entrer dans le détail, on peut d'ailleurs affirmer que ces lois sont, sauf exception, en contradiction avec la phénoménologie, car elles font intervenir des constantes de vitesse non multiplicatives du temps. Pour préciser ce point, nous allons nous adresser au cas particulier des

réactions en chaîne . La situation est, en effet, plus simple car on peut, en général, appliquer à ce type de réactions complexes l'approximation de l'état quasi-stationnaire proposée en 1913 par BODENSTEIN {1}. Ainsi se trouvent éliminées les concentrations de toutes les espèces ne figurant pas dans le bilan stoechiométrique. En voici un exemple concret.

Pour expliquer la cinétique de la transformation ($H_2 + Br_2 = 2\ HBr$), on doit faire appel, non pas à une réaction directe du brome et de l'hydrogène, mais à la suite de réactions élémentaires ci-dessous[(a)] :

$$Br_2 + M \overset{k_1}{\rightarrow} 2\ Br + M$$

$$Br + H_2 \overset{k_2}{\rightarrow} HBr + H$$

$$H + Br_2 \overset{k_3}{\rightarrow} HBr + Br$$

$$H + HBr \overset{k_4}{\rightarrow} H_2 + Br$$

$$2Br + M \overset{k_6}{\rightarrow} Br_2 + M$$

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux espèces atomiques H et Br, cette réaction complexe conduit à la loi cinétique suivante :

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} = 2\,k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot \frac{[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\,\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Par séparation des variables et intégration, il vient :

$$\int_{[HBr]_o}^{[HBr]_t} \frac{1 + \frac{k_4}{k_3}\,\frac{[HBr]}{[Br_2]}}{[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}\, d\,[HBr] = 2\,k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}\, t = k't$$

(a) *Pour une discussion détaillée à ce propos, voir le premier chapitre de la troisième partie.*

Compte tenu du fait que le degré d'évolution peut être défini ici par :

$$\alpha = \frac{[HBr]_t - [HBr]_o}{[HBr]_\infty - [HBr]_o}$$

le membre de gauche de l'égalité ci-dessus est donc une fonction de α , $[HBr]_o$, $[HBr]_\infty$, et des constantes k_3 et k_4 :

$$\Gamma (\alpha, [HBr]_o, [HBr]_\infty, k_3, k_4) = k't$$

Si on change les conditions dans lesquelles se trouve placé le système, les constantes k', k_3 et k_4 varient. D'un côté le temps est bien multiplié par un certain facteur, mais de l'autre la fonction implicite de α voit son expression modifiée. Par conséquent, et bien que, là encore, l'équation ne soit pas résolue par rapport au degré d'évolution, il est clair qu'il y a mathématiquement contradiction avec l'affinité. Comme nous l'avons dit, ceci est le cas le plus fréquemment rencontré avec les réactions complexes. Ce n'est pas, pour autant une règle absolue, et il peut exister des exceptions.

III) REACTIONS EN MILIEU HETEROGENE

Jusqu'à maintenant, les lois de la cinétique formelle dont nous avons fait mention, étaient relatives à des milieux réactionnels homogènes. Cependant, des modèles ont également été élaborés pour décrire les réactions en milieu hétérogène (principalement solide-gaz). Ils sont, bien entendu, plus complexes, puisque le phénomène n'est pas purement chimique, et qu'il faut aussi tenir compte d'éléments physiques : diffusion des réactifs et des produits, création et propagation d'un interface réactionnel, etc. Naturellement, ces modèles font intervenir des paramètres en plus grand nombre, liés aux conditions expérimentales et non multiplicatifs du temps, et conduisent, de ce fait, à des lois en désaccord sur le plan formel avec la phénoménologie considérée.

Notre but n'est pas de faire une revue complète de ces lois, ni de les exposer. Toutefois, pour illustrer ce propos, nous allons envisager la loi de MAMPEL déduite de la théorie de la nucléation, théorie qui a été développée pour rendre compte des réactions solide-gaz. Elle fait appel aux notions de site potentiel et de germe,

dont on trouvera la définition dans tous les ouvrages de cinétique. Moyennant quelques hypothèses, et prenant en considération la formation des germes à partir des sites potentiels, leur croissance, l'ingestion des sites et le recouvrement des germes au cours de leur développement, on aboutit à une loi cinétique de la forme :

$$- \text{Log}\ (1 - \alpha) = A\, k_1\, k_2^3 \left[\exp\ (- k_1 t) - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2} + \frac{(k_1 t)^3}{6}\right]$$

α : degré d'avancement assimilable au degré d'évolution

k_1 : probabilité de formation d'un germe à partir d'un site potentiel

k_2 : vitesse de croissance d'un germe, supposée constante dans le temps et les trois directions de l'espace

Dans cette relation, le temps t est bien multiplié partout par le même facteur k_1 ; l'expression entre crochets est, par conséquent, mathématiquement conforme à la règle phénoménologique énoncée. Cependant, les constantes k_1 et k_2, qui sont sous la dépendance des conditions imposées au système, interviennent également en facteur de cette expression, invalidant du même coup la conclusion précédente. Là encore, le modèle et la phénoménologie conduisent à des prévisions non compatibles sur le plan mathématique.

IV) CONCLUSION

La comparaison qui vient d'être réalisée entre cinétique formelle et phénoménologie met donc en évidence, sauf dans le cas des réactions avec ordre, un désaccord, la première infirmant, dans la forme même de ses lois, l'affinité mathématique prédite par la seconde. Bien entendu, c'est à l'expérience de trancher, mais on conçoit déjà l'importance que peut avoir, en la matière, la précision des mesures. Ce point sera examiné au chapitre suivant.

Avant d'aborder cet aspect de la question, il n'est pas inutile, nous semble-t-il, de préciser l'origine de la différence relevée plus haut.

En cinétique formelle, tout système est considéré comme "parfait", c'est-à-dire que les interactions entre les différentes parties sont négligées. La transformation est décomposée en étapes ou en processus simples, dont chacun se déroule d'une manière indépendante des autres, comme s'il était isolé. Il n'y a pas de coefficient de couplage. Le point de vue adopté est strictement mécaniste.

Dans la phénoménologie, au contraire, on se base sur une vision unitaire, le système (et sa transformation) constituant un tout, un individu (page 57). L'accent est mis sur les interactions mutuelles des différentes parties, puisque les systèmes envisagés ont une organisation poussée, des "feed-back" importants selon la terminologie anglo-saxonne.

Du point de vue de la conception du temps, ceci veut dire qu'en cinétique formelle on superpose, on amalgame les échelles de temps des différents phénomènes ; *a priori*, il n'y a pas de raison pour que ces échelles aient des variations cohérentes. La phénoménologie, en revanche, fait appel à une échelle de temps unique, servant de référence à la transformation. C'est là, à notre avis, que se trouve la source profonde de la divergence.

- Chapitre III -

APPLICATION EN CINETIQUE CHIMIQUE

La phénoménologie proposée peut être appliquée à l'analyse de la transformation des systèmes chimiques, dès lors que les conditions définies au chapitre I sont remplies :

- même état initial
- même état final
- $\frac{dp_i}{dt} = 0$ quel que soit p_i.

Cette confrontation entre théorie et expérience pose, comme toujours en ce cas, le problème de la précision des mesures. Ainsi, il n'est pas possible de procéder à une étude significative en utilisant les courbes cinétiques publiées dans les revues scientifiques : la lecture des diagrammes introduit, en effet, une incertitude trop élevée pour que le résultat soit démonstratif. Par suite, il est indispensable de disposer de données numériques complètes[(a)]. Outre cette

(a) *Les exemples présentés dans ce chapitre ont donc été choisis parmi ceux pour lesquels nous avons pu réunir des données en nombre suffisant. Il va de soi que nous avons délibérément écarté tous les résultats déjà paramétrés par une équation en accord avec la règle phénoménologique.*

difficulté pratique, il en existe une autre, plus grave que la précédente, car elle touche au principe même de la méthode expérimentale : il s'agit de la définition de l'origine du temps dans l'échelle t, à laquelle est consacré le paragraphe suivant.

I) DEFINITION DE L'ORIGINE DU TEMPS

Si un système quitte un état d'équilibre pour aller vers un autre état, différent du précédent, on fixe logiquement l'origine du temps dans l'échelle t au moment où débute cette transformation. Dans ces conditions, la vitesse d'évolution sera nulle au temps zéro, et ceci par définition. Cependant, une complication surgit, car un système ne peut quitter spontanément un état d'équilibre : nous l'avons vu, un évènement extérieur doit se produire. Or, cette modification nécessaire du milieu extérieur ne peut pas survenir instantanément, mais demande, un laps de temps fini. La définition du temps origine est ainsi beaucoup moins précise qu'il n'y paraît *a priori* : c'est là une autre source d'erreur. En examinant de près cette question, on est amené à distinguer deux types de situation. Nous allons d'abord raisonner sur des systèmes mécaniques, se prêtant mieux à cette réflexion ; puis nous transposerons le résultat à la cinétique chimique.

Considérons en premier lieu le système formé par la Terre et une pierre reposant sur un support. Ce système est dans un état d'équilibre qu'il peut conserver indéfiniment. A un moment donné, l'observateur enlève le support : c'est l'évènement perturbateur dont nous parlions plus haut. A l'instant précis où cesse le contact entre la pierre et le support, le système commence à évoluer vers un nouvel état d'équilibre, et ce avec une vitesse nulle. La définition de l'origine du temps est, dans ce cas, très précise.

Prenons maintenant un système voisin, constitué par un projectile, un obus par exemple, et la Terre. Dans l'état d'équilibre initial le projectile est au repos. L'évènement perturbateur, l'explosion de la poudre, survient alors, et l'obus se met en mouvement. Que prendre pour origine du temps ? Dans la mesure où on ne s'attache qu'au système projectile/Terre, on va choisir l'instant où l'obus quitte le canon et n'est plus soumis à la poussée des gaz.

Mais alors, le système n'est plus en équilibre, puisque l'obus possède déjà une certaine vitesse par rapport à la Terre. On voit toute la différence de situation avec l'exemple précédent. Même en choisissant le moment de la mise à feu pour origine (la combustion de la poudre étant supposée instantanée), on ne retrouve pas, pour autant, des conditions identiques, puisque le projectile reste soumis à une influence extérieure au système (poussée des gaz) pendant un certain temps. Par conséquent :

- si on prend pour origine l'instant où le système commence à évoluer, la vitesse est bien nulle au départ, mais il faut tenir compte d'influences externes
- si on choisit, au contraire, l'instant où s'achève l'évènement perturbateur, on ne décrit pas en totalité une évolution entre deux états d'équilibre et la vitesse initiale n'est pas nulle.

Il ne faudrait pas croire que la différence entre les deux exemples qui précèdent est simplement d'ordre opérationnel, et qu'il serait toujours loisible de concevoir un canon tirant l'obus de manière instantanée. En effet, ce qui sépare fondamentalement les deux situations, c'est que le premier système possède une énergie potentielle inexistante dans le second. Le processus de perturbation libère simplement l'énergie de l'ensemble pierre/Terre alors qu'il doit, au contraire, en apporter au système projectile/Terre. La durée de l'évènement perturbateur peut être,de ce fait, aussi brève que l'on veut dans le premier cas, mais non dans le second.

En cinétique chimique, l'expérimentation procède plutôt du deuxième exemple, encore qu'il existe des systèmes (à vrai dire, peu nombreux) appartenant au premier: c'est le cas d'une pile. Quand on relie ses deux bornes, elle se met à évoluer, avec un débit nul au départ. Effectivement, l'évènement perturbateur libère une certaine énergie potentielle. Toutefois, le plus souvent, lorsqu'on fait subir à un système chimique une action soudaine provoquant sa transformation (T-jump, variation de pH, flash lumineux, etc), on lui communique de l'extérieur une énergie, qu'il doit ensuite dissiper pour retrouver un état d'équilibre. Il est alors beaucoup plus

commode, tout comme en mécanique, de choisir pour origine du temps la fin de la perturbation. Ceci est d'ailleurs une nécessité, si on ne veut pas prendre en considération le milieu extérieur. Dans ces conditions, malheureusement, l'état initial au sens où nous l'avons défini dans le chapitre I - de façon idéale, bien sûr - n'existe plus. Dès lors, la phénoménologie doit être appliquée à partir d'un certain état de départ, qui n'est pas un état d'équilibre, et ne peut plus être contrôlé par l'expérimentateur. On se trouve donc dans l'obligation de supposer que la perturbation est produite et agit de manière reproductible, du point de vue de la nature, de la structure et des interactions du système.

En ce qui concerne le formalisme cinétique découlant de l'équation de VAN'T HOFF, la difficulté est du même genre . Celle-ci attribue, malgré tout, une vitesse initiale non nulle à la transformation. Cependant, c'est là une bonne occasion de le rappeler, les lois cinétiques formelles ne sont pas applicables, elles non plus, avant la fin du phénomène perturbateur.

Expérimentalement, on tente de résoudre le problème en appliquant au système une perturbation très rapide, dont la durée est, dans la mesure du possible, négligeable devant le temps nécessaire à la transformation. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que ceci n'est pas toujours réalisable. En tout état de cause, ce point devra être, éventuellement, vérifié.

II) PHOTOREDUCTION DE L'IODE

L'influence de la température sur la photoréduction en solution aqueuse de l'iode en présence d'ions éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) a été étudiée par DUPUY {7}. Cette photoréduction est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreuses espèces, parfois transitoires (I, I^-, I_2, I_2^-, I_3^-, ...), que les cinéticiens se sont attachés à mettre en évidence. Cependant, aucune loi n'a pu être établie en cinétique formelle, qui permette de rendre compte de la vitesse de cette transformation[(a)].

(a) *Pour un exposé détaillé, se reporter à la référence* {7}.

L'expérience de DUPUY[(a)] est réalisée de la manière suivante. Une solution aqueuse d'iode $3,5.10^{-4}$ M et d'EDTA $2,5.10^{-2}$M, dont le pH est maintenu à 5,5 par un mélange acide acétique - acétate de sodium 4.10^{-1} M, est placée dans une cellule de spectrophotomètre thermostatée au demi-degré près. On éclaire cette solution dans la bande d'absorption de l'iode avec un faisceau lumineux d'intensité constante, de l'ordre de 5.10^{-7} Einstein.seconde^{-1}, et on suit par spectrophotométrie la disparition de I_2.

Le système est constitué, ici, par la solution(eau + iode + EDTA + acide acétique + acétate de sodium).La propriété mesurée est la couleur, ou plus précisément, la densité optique à une certaine longueur d'onde. L'état initial est caractérisé par les concentrations des différentes espèces en présence, en particulier par celle de l'iode qui a disparu dans l'état final.

Le milieu extérieur perturbe ce système par l'intermédiaire du faisceau lumineux. L'énergie est donc apportée en permanence au système sous forme d'un flux de photons constant. De ce point de vue, le milieu extérieur peut donc bien être considéré comme statique. Dans cet exemple, le temps origine est celui de l'époque où commence l'irradiation lumineuse. Le paramètre dont on étudie l'influence est, nous l'avons dit, la température, ceci dans un domaine compris entre 292,4° K et 305,5° K.

Nous sommes donc en présence d'un système complexe, d'état initial et d'état final déterminés, pour lequel n'a pu être établi aucune loi en cinétique formelle. Comment ce système se comporte-t-il vis à vis de la règle phénoménologique ? Pour le savoir, il nous suffit de construire les courbes donnant la variation du degré d'évolution :

$$\alpha = \frac{d_{(t)} - d_{(o)}}{d_{(\infty)} - d_{(o)}}$$

en fonction du logarithme du temps t, et de vérifier si elles sont superposables par une translation le long de l'axe des abscisses. Le résultat de cette opération apparaît sur la figure II-1 (page 76), où l'on constate que l'on obtient effectivement une courbe unique.

(a) *Nous remercions Mr. DUPUY d'avoir bien voulu nous communiquer les résultats expérimentaux qu'il a obtenus.*

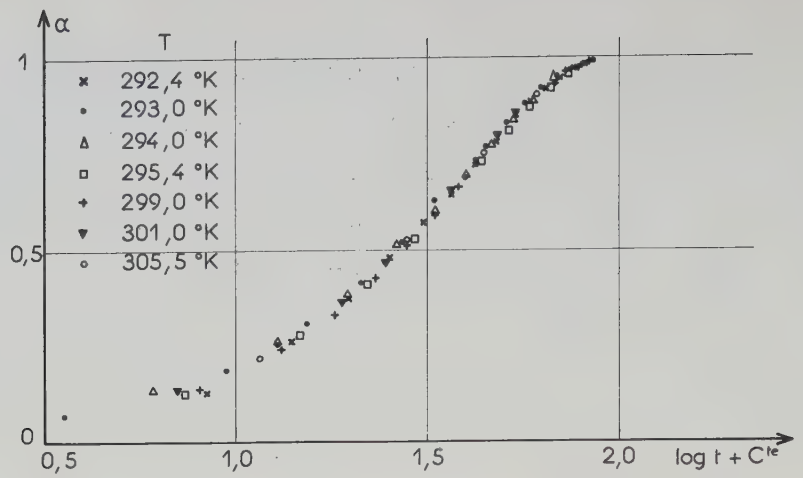


Fig. II.1

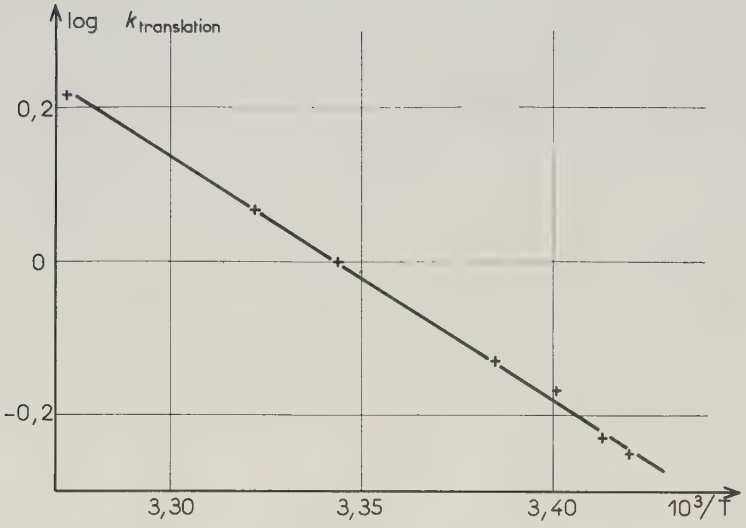


Fig. II.2

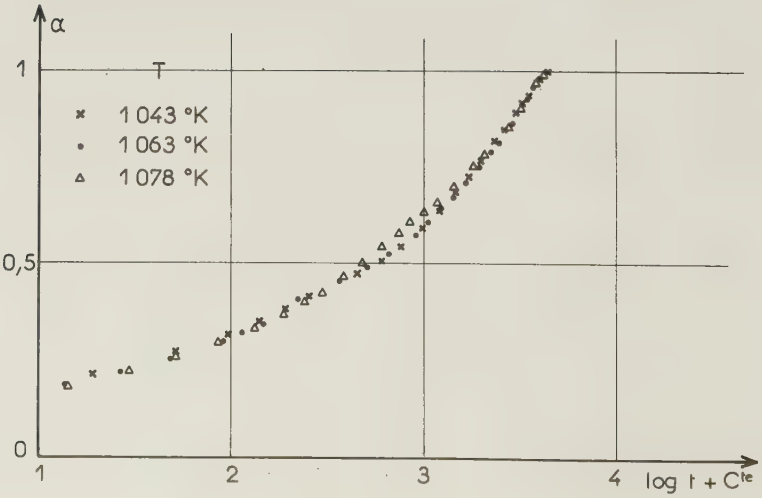


Fig. II.3

La référence utilisée est l'isotherme 299° K, qui comporte le nombre de points le plus élevé. Au début de la transformation, on observe une certaine dispersion, mais celle-ci est comprise dans le domaine des erreurs d'expérience.

Voici donc un système complexe auquel s'applique convenablement la phénoménologie développée dans le chapitre I, et dont la cinétique formelle ne peut décrire l'évolution. Ce succès est-il dû à des interactions fortes, caractérisant un individu, ou à un concours de circonstances particulier ? Rien ne nous permet d'en décider. Cependant, un résultat n'en reste pas moins acquis : la description très synthétique de cette transformation par une seule courbe. Pour le compléter, nous devons traduire quantitativement l'influence du paramètre température. S'agissant d'un système chimique, on peut raisonnablement penser à la loi d'ARRHENIUS. Pour nous en assurer, nous avons porté sur la figure II-2 (page 76) le logarithme du facteur de la translation amenant chaque isotherme sur la courbe de référence, en fonction de la quantité $10^3/T$. Comme on le voit, les points se placent de manière satisfaisante le long d'une droite. La pente de celle-ci correspond, au sens de la cinétique classique, à une énergie d'activation apparente de 14,5 kcal.mole^{-1}.

Naturellement, la photoréduction de l'iode constitue un exemple simple, puisque on y étudie une seule propriété et un seul paramètre, dans des conditions faciles à définir. Elle montre, toutefois, de façon concrète la mise en oeuvre de la règle phénoménologique, et précise son utilité. Outre une description concise des résultats, l'expérimentateur dispose, en effet, d'un critère très simple, lui permettant de vérifier s'il a bien maîtrisé tous les facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la transformation étudiée. A ce titre, d'ailleurs, l'emploi de la phénoménologie devrait s'avérer particulièrement fructueux en cinétique chimique.

III) SYNTHESE DU METATITANATE DE BARYUM

La cinétique de formation du métatitanate de baryum Ba Ti O_3 a été étudiée par TURLIER[(a)] {2} dans sa thèse de

(a) *Tous les détails expérimentaux sont rapportés dans la thèse de TURLIER {2}. Nous remercions l'auteur auquel nous sommes redevables des données brutes de ses mesures.*

doctorat. L'auteur part d'un mélange de carbonate de baryum $Ba\ CO_3$ et d'oxyde de titane $Ti\ O_2$, qu'il soumet à un traitement thermique. La transformation de ce système est suivie par thermogravimétrie, la réaction s'accompagnant d'un dégagement de CO_2 :

$$Ba\ CO_3 + Ti\ O_2 = Ba\ Ti\ O_3 + CO_2$$

En fait, le phénomène est plus complexe que ne l'indique le bilan ci-dessus. Il se forme, sans aucun doute, des titanates acides et basiques, et plusieurs réactions peuvent se produire entre $Ba\ CO_3$ et $Ti\ O_2$, selon le domaine de température.

Le système envisagé est donc constitué par un mélange ($Ba\ CO_3 + Ti\ O_2$) obtenu par broyage. Le paramètre étudié est encore la température (entre 1043° K et 1309° K), la propriété retenue étant le poids. Il faut admettre, mais ceci ne présente pas de difficulté majeure, que le milieu extérieur n'est pas modifié par le dégagement de gaz carbonique en provenance du système. La perturbation, elle, est provoquée par le traitement thermique.

Avec cet exemple, on se trouve dans le cas où le temps origine est assez mal défini ; en effet, la mise en température du système n'est pas immédiate, mais requiert au minimum sept minutes. Il s'ensuit une certaine imprécision dans les mesures, surtout sensible aux températures de traitement les plus élevées, la transformation étant alors beaucoup plus rapide. Une autre conséquence importante réside, comme nous l'avons signalé, dans le fait que l'état initial n'est pas contrôlable par l'expérimentateur. L'identité de cet état constitue donc une hypothèse, nécessaire à l'application de l'analyse phénoménologique. L'état final, lui ,est le métatitanate de baryum. TURLIER, par voie chimique et radiocristallographique, a vérifié que celui-ci représente environ 90 % du produit de la réaction, plusieurs autres titanates formant les 10 % résiduels. Compte tenu de la précision des mesures, on peut admettre que cet état est identique à lui-même dans toutes les expériences.

Les résultats de TURLIER conduisent à distinguer deux domaines de température :

- au-dessus de 1083° K, les courbes représentant la perte de poids en fonction du temps suivent une loi du premier ordre ; elles sont, en effet, paramétrables par une équation de la forme :

$$\alpha = 1 - \exp(-kt)$$

Pour TURLIER, cet ordre découle vraisemblablement d'un processus de diffusion en volume du titanate dans le réseau de carbonate, régi par la loi de SERIN et ELLICKSON :

$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 kt)$$

dont seul le premier terme du développement (n=1) serait important pour des valeurs suffisantes de t. La transformation étant paramétrable par une loi simple, en accord avec la règle phénoménologique, il va de soi que l'affinité mathématique est respectée

- au-dessous de 1083° K, la situation est totalement différente, puisqu'aucune loi de cinétique formelle n'a pu être proposée pour rendre compte des résultats expérimentaux. Bien entendu, ce domaine nous intéresse plus particulièrement, dans la mesure où la phénoménologie s'applique peut-être avec succès, là où le modèle est désormais défaillant. Sur la figure II-3 (page 76), nous avons représenté dans un diagramme $\alpha = f(\log t)$ la courbe obtenue en rassemblant toutes les données de TURLIER comprises entre 1043° K et 1078° K, cette dernière isotherme ayant servi de référence. Comme on peut le constater, la superposition des courbes est tout à fait satisfaisante, les faibles écarts observés étant attribuables aux erreurs d'expérience.

Ainsi, les transformations de ce système, complexes puisque des phénomènes tout à la fois physiques et chimiques sont mis en jeu, se font conformément à la règle phénoménologique, tout comme la photoréduction de l'iode dont il a été question auparavant. Toutefois, si nous avons cité cet exemple, c'est pour en tirer un enseignement supplémentaire.

Nous venons de constater qu'il existe deux domaines de température à l'intérieur desquels la phénoménologie se révèle satisfaisante. Cependant, quand on passe d'un domaine à l'autre, les courbes ne sont pas superposables ; autrement dit, on se trouve en

présence de deux fonctions d'évolution bien distinctes, alors que la transformation étudiée reste, en apparence, la même. Ce fait, un peu inattendu, doit avoir une cause précise, qu'une étude des conditions de l'analyse phénoménologique doit nous permettre de découvrir. Si on se penche sur ce problème, on remarque rapidement qu'une seule hypothèse non contrôlable a dû être avancée, celle d'un état initial identique à lui-même dans toutes les expériences. Cette hypothèse, invérifiable soulignons-le, doit donc être mise en cause. Par conséquent, on peut penser que la transformation se fait à partir d'un certain état initial au-dessous de 1083° K et à partir d'un autre état, différent du précédent, au-dessus de cette température. La nature du système restant la même, c'est, selon toute probabilité, la structure qui se trouve modifiée. Effectivement, la radiocristallographie,l'analyse thermique différentielle, mettent en évidence un changement de variété allotropique du carbonate de baryum à 1083° K, ce corps passant d'une phase γ orthorhombique à une phase β hexagonale. Ceci nous explique comment, au cours de la mise en température du système, peut apparaître un état initial différent.

Cette interprétation repose, certes, sur une connaissance approfondie du système envisagé. Aussi peut-on légitimement se demander quelles seraient nos conclusions face à un système bien moins connu. La réponse à cette question est fort simple, et met à nouveau en relief toute l'utilité de la phénoménologie. Si, pour une transformation donnée, l'affinité mathématique est observée dans certains domaines de variation des paramètres, mais ne subsiste pas quand on passe d'un domaine à un autre, on peut en déduire que l'état initial ou/et l'état final sont, selon toute vraisemblance, modifiés. C'est là un moyen de détecter un changement d'état du système ayant, par ailleurs, échappé à l'observation. Remarquons, également, que la réciproque n'est pas nécessairement vraie : il peut y avoir changement d'état sans modification de la fonction d'évolution. Nous en avons un exemple ici-même. Aux environs de 1253° K, le carbonate de baryum passe de la phase β hexagonale, à la phase α cubique, mais cette transition reste sans influence sur la loi d'évolution.

IV) EVOLUTION DU FER

LETOURNEAU et DUBE {6} ont étudié le vieillissement d'un fer à 0,021 % de carbone soumis à un traitement isotherme (324,2° K ; 345,2° K ; 393,2° K). Le phénomène observé est attribué à une précipitation du carbone en solution dans le fer α. Pour suivre l'évolution du matériau, les auteurs mesurent, à l'aide d'un pendule de torsion, le frottement interne C et le module de cisaillement G d'une éprouvette en forme de fil. Aucune loi de cinétique formelle ne décrit la transformation, ceci d'autant plus que la notion de concentration est pratiquement absente dans ce cas. C'est, d'ailleurs, ce qui différencie cet exemple des précédents. Nous sommes en présence d'un système pour lequel le formalisme des réactions chimiques est difficile à appliquer. L'analyse phénoménologique peut, tout au contraire, être réalisée aisément.

Compte tenu du fait que deux propriétés ont été mesurées, deux degrés d'évolution peuvent être définis :

$$\alpha_C = \frac{C_{(t)} - C_{(o)}}{C_{(\infty)} - C_{(o)}} \qquad \text{pour le frottement interne}$$

$$\alpha_G = \frac{G_{(t)} - G_{(o)}}{G_{(\infty)} - G_{(o)}} \qquad \text{pour le module de cisaillement}$$

S'agissant de deux propriétés mécaniques, liées sans aucun doute de façon semblable aux mêmes caractéristiques, on peut s'attendre malgré tout, comme nous l'avons déjà dit, à une fonction d'évolution unique. C'est bien la conclusion à laquelle ont abouti LETOURNEAU et DUBE. Grâce aux valeurs numériques qu'ont bien voulu nous communiquer ces auteurs, nous avons construit le diagramme d'évolution, maintenant usuel, présenté sur la figure II-4 (page 82). Il apparaît, dans ce cas, une dispersion des points assez grande. Cependant, celle-ci ne saurait surprendre dans un tel système car, d'une part les mesures ne sont pas très précises et, d'autre part les différentes éprouvettes utilisées ne sont pas identiques entre elles. Parmi les six courbes rassemblées, aucune ne présente une tendance systématique à s'écarter de la moyenne, ce qui nous autorise à conclure, une fois encore, à la vérification de la règle phénoménologique.

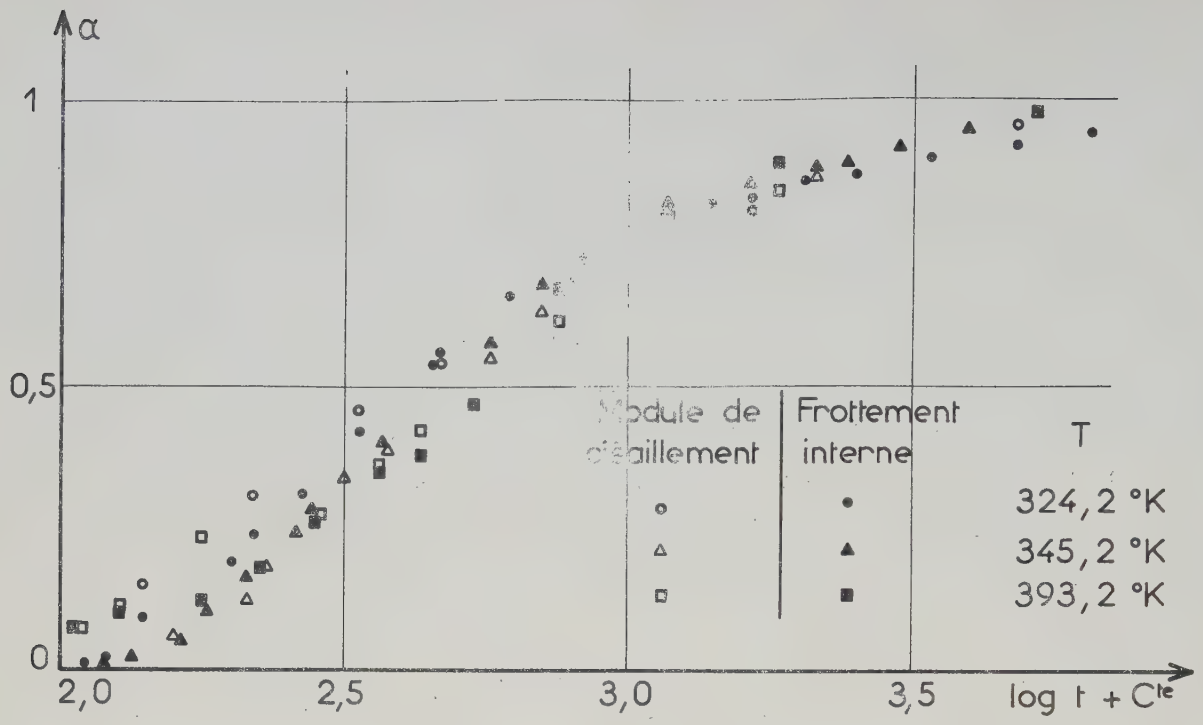


Fig. II.4

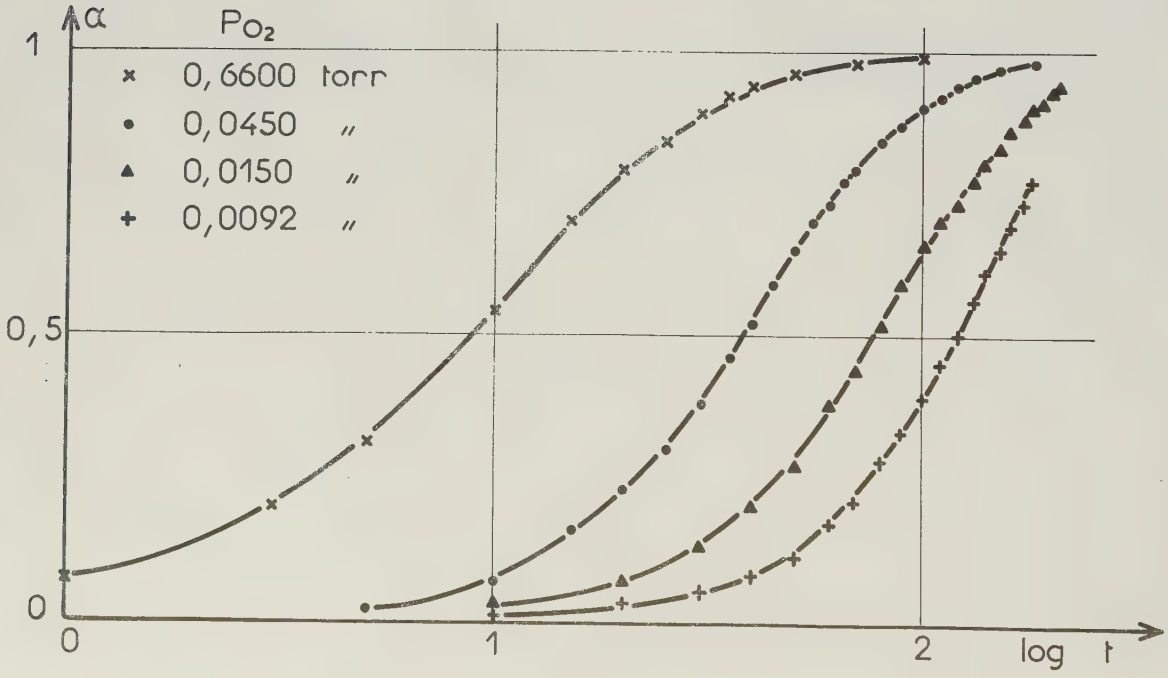


Fig. II.5

Enfin, cet exemple est pour nous l'occasion de mettre l'accent sur le point suivant, jusqu'ici passé sous silence : les propriétés P_i doivent être mesurées dans les conditions où se trouve placé le système en cours d'évolution (*in situ*, si l'on préfère). Or, il n'est pas rare que la détermination de ces propriétés soit faite, pour des raisons expérimentales, dans d'autres conditions, en particulier dans le milieu ambiant. Ceci est très fréquent, par exemple, dans les études de systèmes solides traités thermiquement. A la première transformation s'en superpose alors une seconde, due à la "trempe" nécessaire pour ramener le système dans les conditions de la mesure. Le plus souvent, on admet que le système est "gelé", c'est-à-dire que cette seconde transformation est négligeable. Toutefois, ceci reste une hypothèse qui, si elle n'est pas vérifiée, conduit à infirmer, à tort, la règle phénoménologique. Dans l'exemple qui nous occupe ici, le protocole expérimental rapporté par LETOURNEAU et DUBE n'est pas suffisamment détaillé pour acquérir la certitude que leurs mesures ont été effectuées à la température de chaque isotherme. Si tel n'était pas le cas, on aurait peut-être là une explication complémentaire de la dispersion des points.

V) OXYDATION DU TUNGSTENE

La cinétique d'oxydation du tungstène en poudre sous faible pression d'oxygène a été étudiée récemment par DUFOUR et DUFOUR {5} à l'aide d'une technique thermogravimétrique. Dans le domaine exploré, seul l'oxyde WO_3 est stable. La transformation considérée est donc :

$$W + \frac{3}{2} O_2 = WO_3$$

Elle conduit le tungstène de l'état initial métallique, à l'état final oxydé. La propriété servant à définir le degré d'évolution est le poids de l'échantillon solide, mesuré à l'aide d'une thermobalance à laquelle on a suspendu une nacelle contenant le métal finement divisé. Le tout est placé dans une enceinte étanche dont on peut contrôler l'atmosphère et la température.

Dans cet exemple, le système est constitué par l'ensemble(tungstène + oxygène),puisque la transformation ne saurait avoir lieu en l'absence de l'un de ces deux constituants. Cependant, la situation diffère des exemples précédents puisque, d'après la manière dont on conduit l'expérience, on suit seulement l'évolution d'une partie du système, celle de la phase solide(a). Par conséquent, la transformation étudiée est celle du solide, mais il ne faut pas perdre de vue, pour autant, que l'oxygène fait partie intégrante du système.

Dans une étape préliminaire, l'échantillon métallique est d'abord mis en température et dégazé. A l'instant t = 0, on envoie rapidement dans l'enceinte l'oxygène sous la pression désirée , de telle sorte que l'incertitude sur le temps origine reste très faible en valeur relative. Les paramètres sur lesquels peut agir l'expérimentateur sont la température et la pression d'oxygène régnant dans l'enceinte. Cette dernière est maintenue constante grâce à une source d'oxygène gazeux reliée à l'appareillage. Cet exemple comporte donc une seconde particularité : le système est ouvert puisqu'il reçoit un apport permanent d'oxygène. Cependant, on peut admettre, nous semble-t-il,qu'un protocole expérimental un peu différent, dans lequel une variation de volume au cours de la transformation permettrait d'opérer de façon isobare (à partir d'une quantité définie d'oxygène, stoechiométriquement en excès) conduirait à un résultat identique(b). Bien entendu, nous ne sommes pas en mesure de le démontrer, mais cela paraît tout de même très vraisemblable.

Dans ces conditions, nous allons envisager l'influence du paramètre pression, qui a été étudiée sur un domaine assez étendu par DUFOUR et DUFOUR {5}. Toujours à partir des données expérimentales(c), nous avons construit les diagrammes d'évolution $\alpha = f(\log t)$ pour plusieurs pressions d'oxygène, à la température de 873,2° K.

(a) *Dans ces conditions, la propriété considérée ne dépend effectivement pas des coordonnées d'espace. Ceci nous montre, au passage, comment l'analyse phénoménologique peut, éventuellement, être appliquée à des systèmes polyphasés.*

(b) *Sous réserve, cela va de soi,que la vitesse avec laquelle l'oxygène arrive dans l'enceinte soit ,ici ,pratiquement infinie.*

(c) *Nous remercions les auteurs qui nous ont aimablement communiqué leurs résultats.*

Contrairement à tous les exemples précédents, les courbes obtenues sont nettement différentes, et ne peuvent pas être amenées en superposition par une translation le long de l'axe des abscisses. Ceci apparaît clairement sur la figure II-5 (page 82). On remarque que la forme des courbes change de façon progressive au fur et à mesure de la variation de pression. Est-ce à dire que la règle phénoménologique se trouve infirmée dans ce cas ?

Avant de conclure, il faut, nous l'avons dit, procéder à un examen attentif du protocole d'expérience. Compte tenu de la variation continue de la forme des courbes d'évolution, il est très peu probable qu'un paramètre important, ayant échappé à l'attention des expérimentateurs, doive être mis en cause. Par ailleurs, les états initial et final de la partie du système étudiée, c'est-à-dire la phase solide, restent bien les mêmes macroscopiquement, quant à leur nature, à leur structure (radiocristallographique) et au type d'interactions mises en jeu (état solide). Certes, une analyse au microscope électronique met en évidence un changement de la morphologie des grains d'oxyde en fonction des différents paramètres expérimentaux. Au niveau de la description phénoménologique, ceci ne nous permet pas, cependant, de conclure à un état final variable. Mais, comme nous le savons, c'est l'état du système lui-même, et non celui de l'une de ses parties, qui doit être pris en considération. Or l'état initial du système, comme son état final d'ailleurs, est caractérisé, bien évidemment, par les quantités (ou plus exactement, les proportions) de tungstène et d'oxygène mises en jeu : à ce titre, il dépend de la pression de O_2 employée. Par suite du protocole expérimental adopté, on voit immédiatement que, si on connaît avec précision le poids du tungstène utilisé, il n'est pas possible, en revanche, de définir le nombre de moles d'oxygène dans chaque état. Par conséquent, il semble que l'on se trouve en présence d'un système pour lequel il n'y a pas conservation de l'état initial et de l'état final.

Toutefois, on peut, au moins par l'imagination, remplacer la source d'oxygène de l'expérience par un montage quelconque maintenant la pression constante par une variation de volume. Avec un appareillage de ce type, on pourrait donc réaliser la même expérimentation, mais à partir d'une quantité fixe d'oxygène, de telle sorte qu'état initial et état final resteraient identiques. Selon

toute vraisemblance, nous l'avons dit, le résultat serait conservé. Ce raisonnement nous conduit, par conséquent, à admettre que tout se passe comme si le système subissait une transformation entre deux états bien définis, au volume près.

Pour autant que l'on puisse en juger, il semble en définitive, d'après l'examen précédent, que les conditions requises pour l'application de l'analyse phénoménologique soient réunies (moyennant une variation de volume hypothétique). Par suite, le désaccord observé entre la règle énoncée page 60 et l'expérience doit être attribué à une mise en défaut des hypothèses, soit que l'influence du paramètre pression ne soit pas traduite par un seul facteur multiplicatif de la variable t, soit, tout simplement, que le système n'ait pas de temps propre. Dans le cas présent, le milieu étant hétérogène, les interactions entre phase solide et phase gazeuse certainement assez laches, il est peu probable, nous semble-t-il, qu'un tel système ait une échelle de temps propre.

- Chapitre IV -

CONCLUSION

La phénoménologie de l'évolution des systèmes développée au premier chapitre ne saurait être démontrée, puisqu'elle constitue une certaine axiomatique dont la valeur doit être recherchée dans sa correspondance avec le réel. La cinétique chimique est, naturellement, un domaine de la Science privilégié pour réaliser cette confrontation. Mais, la description proposée s'adresse aussi à d'autres genres de phénomènes évolutifs.

Nous venons de voir quelques exemples concrets dans le chapitre précédent, et nous avons noté à plusieurs reprises le bon accord existant avec l'expérience. Ainsi, l'analyse phénoménologique présente un certain champ d'application dont il serait souhaitable de préciser les limites. Celles-ci ne peuvent être découvertes que peu à peu, en multipliant les comparaisons du type qui vient d'être décrit. Malheureusement, comme nous l'avons fait remarquer, les données de la littérature sont rarement utilisables, car la mise en oeuvre de la méthode nécessite la connaissance des résultats numériques, passés en général sous silence dans la plupart des mémoires. Quand, par hasard, ces données sont disponibles, il arrive, aussi, fréquemment que l'étude systématique de l'influence des paramètres

n'ait pas été entreprise. Ainsi, et cela est regrettable, les résultats dont on dispose à l'heure actuelle sont trop lacunaires pour être exploités d'une manière efficace. Dans ces conditions, la seule issue consiste à entreprendre une nouvelle expérimentation, répondant aux conditions d'application de la règle phénoménologique. Depuis la parution du premier mémoire de PACAULT {4}, plusieurs travaux ont déjà été réalisés dans ce sens. Les systèmes envisagés sont variés : citons les carbones graphitables {8}, les piles sèches {9}, les complexes ADN-ion métallique {11}, {12}. Dans tous les cas, la phénoménologie a pu être appliquée avec succès.

Pour être fécond, le développement de ces recherches doit être mené parallèlement vers la découverte de transformations en désaccord avec la phénoménologie. En effet, c'est seulement à ce prix que l'on sera en mesure de dégager les caractéristiques fondamentales, propres aux systèmes obéissant à la règle phénoménologique. Dans cette voie, les connaissances acquises grâce aux études antérieures de la cinétique chimique vont guider notre choix. En effet, certaines lois déduites du formalisme classique sont mathématiquement en contradiction avec les prévisions de la phénoménologie, car elles font intervenir dans les équations cinétiques des facteurs, dépendant des conditions expérimentales, qui ne multiplient pas la variable temps. Nous en avons cité deux exemples dans le deuxième chapitre. En nous adressant aux systèmes décrits par ces lois, nous devons, en principe, assister à une mise en défaut de la phénoménologie. A partir de cette idée, nous avons recherché un système, aussi simple et bien défini que possible, nous permettant de vérifier cette conclusion. C'est ainsi que notre choix s'est porté sur la synthèse thermique du gaz bromhydrique. En effet, nous avons vu page 67 que, d'après la loi décrivant la vitesse de cette synthèse, la phénoménologie ne pouvait s'appliquer avec succès à cette transformation, ce qui répond pleinement à la condition souhaitée. De plus, cet exemple diffère sensiblement de tous ceux que nous avons présentés jusqu'ici ; à ce titre, il a l'avantage supplémentaire de confronter la théorie et l'expérience dans un domaine nouveau. Enfin, dernière raison de notre choix, ce système est fort simple : il s'agit d'un mélange gazeux, homogène, aisément analysable dont l'évolution peut être caractérisée sans ambiguïté. La troisième partie est consacrée à la présentation de l'étude d'ensemble que nous avons effectuée à propos de cette synthèse.

- BIBLIOGRAPHIE -

{1} M. BODENSTEIN
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 85, 329, (1913)

{2} P. TURLIER
"Contribution à l'étude de la synthèse du titanate de baryum et de quelques unes de ses propriétés physiques" - Thèse de doctorat - Université de Lyon ,(1959)

{3} N.M. RODIGUIN et E.N. RODIGUINA
"Consecutive Chemical Reactions" - Van Nostrand CY, (1964)

{4} A. PACAULT
"Fast reactions and primary processes in chemical kinetics"- Nobel Symposium 5 - Interscience Publishers , (1967)

{5} L.C. DUFOUR et P. DUFOUR
Bulletin de la Société Chimique de France, 3161, (1968)

{6} G. LETOURNEAU et A. DUBE
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Paris, C 266, 1423, (1968)

{7} J.C. DUPUY
"Contribution à l'étude de la photodissociation des ions triiodures en solution" - Thèse 3ème cycle - Université de Bordeaux , (1969)

{8} A. PACAULT, A. MARCHAND, H. GASPAROUX, S. FLANDROIS et J.C. ROUILLON
Journal de Chimie Physique, 66 , 104, (1969)

{9} S. FLANDROIS, A. MARCHAND et A. PACAULT
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Paris, C 267, 664, (1969)

{10} A. PACAULT
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Paris, C 268, 383, (1969)

{11} H. RICHARD et A. PACAULT
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Paris, C 268, 1650, (1969)

{12} H. RICHARD et E. DUPART
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Paris, D 269, 89, (1969)

TROISIEME PARTIE

SYNTHESE DU GAZ BROMHYDRIQUE

- Chapitre I -

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I) EXPERIENCE DE BODENSTEIN ET LIND

L'étude de la synthèse en phase gazeuse du gaz bromhydrique débuta, dans les premières années de ce siècle, avec les travaux de BODENSTEIN et LIND {2} à l'Institut de Chimie Physique de l'Université de Leipzig. A cette époque, BODENSTEIN a déjà analysé la cinétique de la réaction :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI$$

et mis en évidence l'accord de l'expérience avec la règle de VAN'T HOFF {1}. La vitesse de formation du gaz iodhydrique obéit, en effet, à la loi :

$$\frac{d[HI]}{dt} = k\ [H_2][I_2]$$

Aussi espère-t-il retrouver un résultat semblable pour la combinaison de l'hydrogène avec les autres halogènes. Or, le brome se révèle à ce point de vue très décevant, puisqu'il est loin de conduire à une formule simple du type précédent. BODENSTEIN et LIND, ayant effectué toute une série de mesures sur des mélanges de compositions

différentes, à quatre températures, sont obligés, pour rendre compte de l'ensemble de leurs essais, d'avoir recours à la loi beaucoup plus complexe suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a - x)\,(b - x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b - x}} \qquad \text{III-1}$$

a : quantité d'hydrogène à l'instant initial
b : quantité de brome à l'instant initial
2x : quantité de gaz bromhydrique à l'instant t

a, b et x sont exprimés en nombre de moles contenues dans un volume de 22,42 litres à 0° C. Dans la mesure où H_2, Br_2 et HBr obéissent à la loi des gaz parfaits, a, b et x ne sont pas autre chose que les valeurs numériques des pressions partielles, l'unité étant l'atmosphère. Les auteurs ont établi cette relation purement empirique par toute une suite d'approximations. Partant de la formule :

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, (a - x)\,(b - x)$$

à laquelle ils s'attendaient, ils ont essayé successivement les fonctions :

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, (a - x)(b - x)^{1/2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, (b - x)^{3/2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a - x)(b - x)^{1/2}}{mx}$$

avant d'aboutir à III-1. L'intégration de cette dernière se fait aisément par séparation des variables, en prenant soin de distinguer trois cas selon les valeurs respectives de a et b. Si x = 0 pour t = 0 on a ainsi :

a > b

$$kt = \frac{2b}{a-b}\left[\frac{1}{\sqrt{b-x}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right] + \frac{2}{\sqrt{a-b}}\left(m - \frac{a}{a-b}\right) \text{Arc tg}\left[\frac{\sqrt{a-b}\,(\sqrt{b}-\sqrt{b-x})}{a-b+\sqrt{b}\sqrt{b-x}}\right]$$

$a = b$

$$kt = 2\,(m-1)\left[\frac{1}{\sqrt{b-x}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right] + \frac{2}{3}\left[\frac{b}{(b-x)^{3/2}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right]$$

$a < b$

$$kt = \frac{2b}{a-b}\left[\frac{1}{\sqrt{b-x}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right] + \frac{1}{\sqrt{b-a}}\left(m - \frac{a}{a-b}\right) \cdot$$

$$\text{Log}\left[\frac{(\sqrt{b} - \sqrt{b-a})(\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a})}{(\sqrt{b} + \sqrt{b-a})(\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a})}\right]$$

Ce résultat n'est pas particulièrement simple, et la manière tout à fait empirique dont on a procédé à la recherche et à l'établissement des équations précédentes ne permet pas, en outre, d'affirmer l'unicité de la solution trouvée. L'expérience montre que, à la précision des mesures, le paramètre m est indépendant des conditions opératoires. Le paramètre k, par contre, ressemble aux constantes de vitesse habituelles de la loi de VAN'T HOFF et varie, par conséquent, en fonction de la température. Depuis ces premiers travaux, l'étude cinétique de la synthèse thermique d'HBr n'a été reprise qu'une seule fois, en 1934, par BACH, BONHOEFFER et MOELWYN-HUGHES {13} avec une technique un peu différente. Ces auteurs ont confirmé les observations primitives, aussi bien sur la loi cinétique que sur les valeurs des paramètres. La variation de k en fonction de la température permet de déterminer une énergie d'activation égale à 40,6 kcal. $mole^{-1}$ (fig. III-10, page 146).

BODENSTEIN et LIND n'entrevoient pas, en 1907, l'origine de l'équation III-1 et des relations intégrales qui en découlent. A peine suggèrent-t-ils l'hypothèse d'une intervention du brome sous forme atomique, à cause du terme $(b-x)^{1/2}$. Pourtant, le système paraît vraiment bien choisi. On a vérifié, dans le domaine de pression considéré, qu'il n'y a pas de phénomènes parasites de catalyse par les parois, en faisant varier le rapport volume/surface de l'enceinte réactionnelle. Le milieu est bien homogène, les produits soigneusement purifiés. Les gaz étrangers, en particulier l'air et la vapeur d'eau, sont sans influence sur la cinétique[(a)]. Bref, aucun artefact n'est

(a) *Notons, au passage, qu'en ce qui concerne la vapeur d'eau, ce point sera contesté beaucoup plus tard, en 1926, par LEWIS et RIDEAL {8}. La réponse de BODENSTEIN et JOST {9} et le travail antérieur de TRAMM {7} permettent, cependant, d'écarter cette objection, au moins jusqu'à une pression de 0,0004 mm Hg.*

décelable, et il est légitime d'accorder toute confiance aux données expérimentales. L'équation III-1 pose donc une énigme. La question restera longtemps en suspens, puisqu'il faudra attendre les années 1919-1920 pour voir apparaître une tentative d'explication que nous allons maintenant développer, en mettant en relief les hypothèses explicites ou implicites qu'elle contient.

II) INTERPRETATION THEORIQUE

Presque simultanément, mais indépendamment les uns des autres, CHRISTIANSEN {4}, HERZFELD {5} et POLANYI {6} publient une interprétation basée sur une suite de réactions élémentaires, c'est-à-dire obéissant à la loi de VAN'T HOFF. L'idée directrice consiste à rechercher, tout d'abord, les réactions pouvant, selon le schéma classique, survenir entre molécules et/ou atomes. Il est ainsi possible de dresser la liste suivante, à condition de se limiter aux cinq espèces H_2, Br_2, H, Br et HBr et aux chocs biparticulaires entre celles-ci[a] :

$Br_2 + M \overset{k1}{\rightarrow} 2\,Br + M$	$H_2 + M \overset{k7}{\rightarrow} 2H + M$
$Br + H_2 \overset{k2}{\rightarrow} HBr + H$	$2H + M \overset{k8}{\rightarrow} H_2 + M$
$H + Br_2 \overset{k3}{\rightarrow} HBr + Br$	$HBr + M \overset{k9}{\rightarrow} H + Br + M$
$H + HBr \overset{k4}{\rightarrow} H_2 + Br$	$H+Br+ M \overset{k10}{\rightarrow} HBr + M$
$Br + HBr \overset{k5}{\rightarrow} Br_2 + H$	$H_2 + Br_2 \overset{k11}{\rightarrow} 2\,HBr$
$2Br + M \overset{k6}{\rightarrow} Br_2 + M$	$HBr + HBr \overset{k12}{\rightarrow} H_2 + Br_2$

M désignant ici n'importe quelle espèce chimique présente dans le milieu susceptible d'intervenir dans un choc.

Le système de réactions 1 à 12 est entièrement symétrique en hydrogène et en brome, ce qui n'est pas le cas de la relation expérimentale de BODENSTEIN et LIND. Pour aboutir à ce résultat, on va donc être obligé d'introduire une dissymétrie, en éliminant un certain nombre d'actes élémentaires. Ainsi, par exemple, on dira que les réactions 7 (dissociation de H_2) et 9 (dissociation d'HBr)

(a) *Nous numérotons les équations de manière à retrouver les notations de l'école allemande.*

n'ont pratiquement pas lieu, car leurs enthalpies sont très supérieures à celle de la réaction 1. D'autre part, les concentrations en atomes - et ceci est plus particulièrement vrai pour l'hydrogène, si la réaction 7 n'intervient pas - restent toujours très faibles. On pourra donc négliger les réactions 8 et 10, où l'espèce H réagit avec un autre atome, et ce au cours d'une collision triple dont la probabilité intrinsèque est, malgré tout, petite. La réaction 11 est rejetée par des considérations purement cinétiques, car elle ne jouerait qu'un rôle secondaire d'après les conclusions de BODENSTEIN et LIND. Dans le domaine de température envisagé, HBr constitue un système beaucoup plus stable que le mélange $(\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Br_2)$. GORDON et BARNES {12} ont calculé à partir des données spectroscopiques une constante d'équilibre de l'ordre de 10^{11} à 10^{13}. Dans ces conditions, si la réaction 11 peut être tenue pour négligeable, il en est, *a fortiori*, de même pour la réaction 12.

Les différentes considérations que nous venons de développer nous ramènent ainsi à un processus nettement plus simple, comportant désormais six réactions (1 à 6). Ce n'est cependant pas suffisant pour aboutir au résultat ; il faut encore écarter la réaction 5. Pour ce faire, on compare 2 et 5, c'est-à-dire deux réactions consommant des atomes de brome :

$$Br + H_2 \overset{k_2}{\rightarrow} HBr + H \qquad + 17 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$Br + HBr \overset{k_5}{\rightarrow} Br_2 + H \qquad + 41 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

La seconde étant beaucoup plus endothermique[(a)], on la néglige devant la première.

La première hypothèse consiste donc à faire appel à une série de réactions élémentaires au sens de VAN'T HOFF, et à opérer un choix judicieux parmi toutes celles qui semblent possibles.

(a) *Nous reprenons ici l'argumentation et le vocabulaire généralement utilisés. En fait, la comparaison devrait porter sur les enthalpies libres.*

Arrivé à ce point, nous admettons, par conséquent, l'intervention au sein de la phase gazeuse des cinq réactions suivantes :

$$Br_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Br + M$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$$

$$2Br + M \xrightarrow{k_6} Br_2 + M$$

Pour chaque espèce intéressante, on détermine la vitesse d'évolution globale en faisant, simplement, la somme des vitesses partielles données par application de l'équation de VAN'T HOFF à chaque réaction. Ceci conduit à :

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[M][Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_6[M][Br]^2 \qquad \text{III-2}$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] \qquad \text{III-3}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] \qquad \text{III-4}$$

En écrivant III-2, III-3 et III-4, nous avons émis une nouvelle hypothèse, celle de l'absence d'interaction entre les actes élémentaires. Bien sûr, ceux-ci sont interdépendants, puisqu'ils modifient les concentrations des espèces en présence, mais leur déroulement n'est pas affecté par ailleurs. Autrement dit, une réaction de la séquence se développe avec la même vitesse que si elle était isolée ; ou encore, les autres réactions ne changent pas sa constante de vitesse.

Cette hypothèse, généralement passée sous silence, est pourtant fondamentale. Valable sans doute dans le cas présent, elle l'est vraisemblablement beaucoup moins pour des systèmes d'organisation plus grande.

La deuxième hypothèse est donc celle du système parfait[a].

La résolution de l'ensemble d'équations différentielles III-2, III-3 et III-4 présente des difficultés mathématiques pratiquement insurmontables. A l'heure actuelle, on pourrait envisager une résolution numérique, grâce aux ordinateurs dont nous disposons. Mais cette méthode nécessite la connaissance des valeurs des cinq constantes de vitesse, ce qui nous interdit d'y avoir recours puisque celles-ci ne sont pas connues *a priori*. C'est pourquoi, au lieu de traiter le problème à fond, on le simplifie de la manière suivante : on va admettre que les variations de concentration en espèces très réactives, en l'occurence les atomes, deviennent très rapidement nulles :

$$\frac{d\,[Br]}{dt} = 0 \qquad \text{III-5}$$

$$\frac{d\,[H]}{dt} = 0 \qquad \text{III-6}$$

Cette méthode de traitement, aujourd'hui classique, a reçu le nom "d'approximation de l'état quasi-stationnaire" {3}.

Naturellement, au moment où la réaction commence, cette condition n'est pas satisfaite. Le résultat obtenu n'a donc de valeur qu'au bout d'un certain laps de temps. D'après les calculs de MATSEN et FRANKLIN {15}, le régime s'établit très rapidement, (moins de 10^{-5} seconde), dans un temps négligeable devant celui de l'évolution du système.

Pour mener à bien le calcul sans trop de difficultés, on fait, non pas une hypothèse supplémentaire, mais une première approximation numérique en considérant les variations de concentration en atomes comme nulles.

(a) *Ceci apparaît implicitement d'ailleurs dans le fait que la composition du système est exprimée par l'intermédiaire des nombres de moles et non par celui des activités.*

En additionnant les relations III-2 et III-3, compte tenu de III-5 et de III-6, on aboutit à :

$$2k_1 [M][Br_2] = 2 k_6 [M][Br]^2$$

d'où :

$$[Br] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [Br_2]^{1/2} \qquad \text{III-7}$$

Dans l'équation III-7, on reconnait l'expression de la constante de l'équilibre :

$$\frac{1}{2} Br_2 \rightleftharpoons Br$$

$$K = \frac{[Br]}{[Br_2]^{1/2}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$$

En fait, la manière dont on y parvient soulève une objection mentionnée par SKRABAL {11}. Dérivons III-7 par rapport au temps :

$$\frac{d[Br]}{dt} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1}{k_6 [Br_2]}} \cdot \frac{d[Br_2]}{dt}$$

La quantité obtenue n'est pas nulle, puisque $[Br_2]$ varie, et il y a là, visiblement, une contradiction interne : ayant supposé au départ $d[Br]/dt = 0$, on aboutit, en fin de compte, au résultat contraire. A cela BODENSTEIN {10} répond en limitant l'approximation de l'état quasi-stationnaire à un intervalle de temps assez petit pour que l'on puisse considérer $[Br_2]$ comme constant. Le même raisonnement s'applique, bien sûr, à l'hydrogène de telle sorte que finalement :

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 \qquad \frac{d[H]}{dt} = 0 \qquad \frac{d[Br_2]}{dt} = 0 \qquad \frac{d[H_2]}{dt} = 0$$

Nous ne souscrivons pas pour autant, d'ailleurs, à la méthode préconisée par SKRABAL. Celui-ci sépare, en effet, arbitrairement l'équilibre :

$$Br_2 + M \rightleftharpoons 2\ Br + M$$

qu'il suppose constamment réalisé. Il traite à part l'ensemble des autres réactions, et aboutit ainsi à l'équation :

$$\frac{d\,[H]}{dt} + \frac{d\,[Br]}{dt} = 0 \qquad \text{III-8}$$

A la différence de l'approximation de l'état quasi-stationnaire, ceci n'implique pas que $\frac{d\,[H]}{dt} = 0$ et $\frac{d\,[Br]}{dt} = 0$, tout au contraire. Comme le note BODENSTEIN {10}, la relation III-8 est d'ailleurs inexacte(a). La vitesse d'apparition des atomes H ne peut pas être toujours égale à la vitesse de disparition des atomes Br, en particulier si le système est non-stoechiométrique. Un processus d'autorégulation pourrait, certes, conduire à l'égalité de ces deux vitesses mais, les interactions devant être importantes, l'équilibre de dissociation de la molécule de brome ne saurait être considéré indépendamment. En définitive, l'approximation de l'état quasi-stationnaire n'est applicable que pendant un intervalle de temps assez court. Une intégration des équations différentielles ne semble donc pas compatible avec les hypothèses, si elle porte sur un domaine où les concentrations en H_2 et Br_2 varient notablement.

L'approximation de l'état quasi-stationnaire n'est valable que pendant une durée limitée. On ne peut donc pas s'appuyer sur elle pour établir une équation intégrale.

A cette réserve près, le traitement mathématique se développe ensuite rapidement. En soustrayant III-3 de III-4, compte tenu de III-6, il vient :

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} = 2\,k_3\,[H][Br_2]$$

De même, on tire de III-3, compte tenu de III-6 et de III-7 :

$$[H] = \frac{k_2\,[H_2][Br]}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[HBr]} = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[HBr]}$$

(a) *La polémique ayant opposé les deux auteurs à ce sujet s'est poursuivie pendant de longues années, jusqu'à la mort de BODENSTEIN en 1942.*

d'où :

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} = 2\,k_2 \cdot k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot \frac{[H_2]\,[Br_2]^{3/2}}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[HBr]}$$

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} = 2\,k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot \frac{[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\,\frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad \text{III-9}$$

Pour passer de la formule III-9 à la relation III-1 de BODENSTEIN et LIND, il nous faut admettre en dernier ressort que les concentrations en atomes restent toujours très petites, de manière à pouvoir les négliger dans le bilan stoechiométrique. A un instant t quelconque, nous aurons ainsi :

$$[Br_2]_o = [Br_2] + \tfrac{1}{2}\,[Br] + \tfrac{1}{2}\,[HBr] \neq [Br_2] + \tfrac{1}{2}\,[HBr]$$

$$[H_2]_o = [H_2] + \tfrac{1}{2}\,[H] + \tfrac{1}{2}\,[HBr] \neq [H_2] + \tfrac{1}{2}\,[HBr]$$

Une deuxième approximation nous amène à ne pas faire figurer les concentrations en espèces atomiques dans le bilan de matière.

Dès lors, en posant :

$$[H_2]_o = a \qquad [Br_2]_o = b \qquad [HBr] = 2x$$

il vient :

$$[Br_2] = b - x$$

$$[H_2] = a - x$$

soit à partir de III- 9 :

$$\frac{d\,(2x)}{dt} = 2\,k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot \frac{(a - x)(b - x)^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\,\frac{2x}{b - x}}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 . k_3}{2 . k_4}\sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot \frac{(a - x)(b - x)^{1/2}}{\frac{k_3}{2k_4} + \frac{x}{b - x}}$$

expression que l'on identifie avec la relation III-1 en écrivant :

$$k = \frac{k_2 . k_3}{2 . k_4}\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$$

$$m = \frac{k_3}{2k_4}$$

L'interprétation proposée permet donc de retrouver en définitive le résultat expérimental. Elle nécessite cependant des hypothèses nombreuses :

- choix d'une séquence(a)
- système parfait

et des approximations dont la portée reste mal connue.

Au cours de cette analyse, nous avons limité nos investigations aux chocs biparticulaires entre espèces réactives, car nous avons rappelé, simplement, l'argumentation de nos prédécesseurs. Récemment toutefois, SULLIVAN {22} a tenté de montrer que la molécule d'HBr pouvait aussi se former au cours d'un choc triple du type :

$$H_2 + 2\ Br \rightarrow 2\ HBr$$

Comme on le voit, le débat n'est pas encore clos. Pour ne pas rompre la suite logique de l'étude entreprise ici, l'exposé du travail de SULLIVAN, qui sort un peu du cadre actuel, a été reporté dans l'appendice IV.

(a) *Rappelons à ce sujet une phrase de KASSEL rapportée par LETORT {20}, dans un article récent sur les réactions en chaîne :*

"La construction de mécanismes devient un jeu auquel on s'emploie habituellement avec plus de plaisir que de profit".

- Chapitre II -

ANALYSE DES TRAVAUX DE BODENSTEIN ET LIND

BODENSTEIN et LIND ayant publié l'ensemble des données expérimentales brutes qu'ils ont obtenues, nous sommes à même d'appliquer à leurs travaux l'analyse phénoménologique développée dans la deuxième partie. Auparavant, nous allons reprendre le paramétrage qu'ils ont proposé, de manière à bien préciser tous les éléments que l'on peut en dégager. Toutes les données numériques concernant l'expérimentation de ces auteurs sont regroupées, sous forme de tableaux, dans l'appendice II.

I) ETUDE DU PARAMETRAGE DE BODENSTEIN ET LIND

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé l'équation empirique découverte par BODENSTEIN et LIND. Nos prédécesseurs {2} ont appliqué ce paramétrage à leurs résultats, sous la forme des relations intégrales des pages94-95. Après avoir attribué au paramètre m la valeur 5, ils ont calculé k, et vérifié l'invariance de celui-ci en fonction de la température.

Une étude attentive de chaque expérience (voir colonne k dans les tableaux de l'appendice II) montre que le paramètre k, déterminé dans ces conditions, présente souvent une certaine tendance à augmenter, au fur et à mesure que la réaction se déroule, mais cette observation n'est pas systématique. En tout état de cause les variations observées peuvent être imputées aux erreurs expérimentales. Cependant, sur les dix-neuf manipulations réalisées par BODENSTEIN et LIND, deux retiennent particulièrement l'attention :

$T = 498,9°$ K $\quad [H_2]_o = 0,5637 \quad [Br_2]_o = 0,2947$

k oscille tout d'abord entre 315 et 326.10^{-6} puis passe, dans la dernière mesure, à 370.10^{-6} (+ 16 %)

$T = 574,5°$ K $\quad [H_2]_o = 0,2250 \quad [Br_2]_o = 0,2250$

k augmente, régulièrement cette fois, de 95 à 133.10^{-3} (+ 40 %)[a].

Or, l'amplitude moyenne des écarts relevés dans les dix-sept autres expériences est de ± 2,5 %, c'est-à-dire très nettement inférieure à ce que l'on observe ici. Si on peut, à la rigueur, estimer que le dernier point à 498,9° K est un point aberrant, une explication de ce type n'est guère admissible pour l'expérience à 574,5° K. De l'étude précédente on peut donc retenir les deux points suivants :

- l'équation représente convenablement la plupart des résultats expérimentaux
- une expérience, au moins, ne suit pas la loi proposée, le paramètre k augmentant de façon nette et régulière tout au long de la réaction.

BODENSTEIN et LIND ayant choisi la valeur 5 pour m de manière très empirique, on peut légitimement penser que ce n'est pas là la meilleure valeur possible, et qu'une légère modification permettrait, peut-être, d'obtenir un paramètre k plus constant, c'est-à-dire

(a) *Il semble que, pour cette expérience, une erreur se soit introduite dans le calcul de BODENSTEIN et LIND, qui donnent des valeurs de* k *comprises entre 81 et* 87.10^{-3}.

ne présentant pas cette tendance à croître mentionnée plus haut. C'est effectivement le résultat auquel on aboutit, en adoptant pour m la valeur fournie par application d'un calcul de moindres carrés décrit dans l'appendice I. Les valeurs de k et de m, ainsi obtenues pour chaque isotherme, sont rassemblées dans le tableau I,(pages108-109 huitième et neuvième colonnes),où sont également indiquées les conditions expérimentales (cinq premières colonnes) et les valeurs moyennes de k pour chaque isotherme avec m égal à 5 (septième colonne). On remarque, tout d'abord, deux isothermes pour lesquelles m s'écarte très nettement de la moyenne d'ensemble. Pour l'une, m est voisin de 30 et, pour l'autre, il devient négatif. Il s'agit, bien sûr, des deux expériences dont nous avons signalé, déjà, certaines particularités, et on trouve ici le reflet des fluctuations importantes de k mentionnées plus haut. Mettant de côté ces deux cas particuliers, l'observation des valeurs de m dans le tableau I fait apparaître, en outre, un fait assez troublant :

- quand l'hydrogène est en excès, m est pratiquement toujours supérieur à 5
- si le mélange initial est stoechiométrique, m est voisin de 5
- en présence d'un excès de brome, m est toujours inférieur à 5.

En valeur moyenne, on trouve respectivement :

$[H_2]_o > [Br_2]_o \qquad m = 5,93$

$[H_2]_o = [Br_2]_o \qquad m = 5,21$

$[H_2]_o < [Br_2]_o \qquad m = 3,42$

Une remarque à ce sujet avait d'ailleurs été faite en 1961 par BRITTON et COLE {19}, qui donnaient :

$[H_2]_o > [Br_2]_o \qquad m = 6,15 \pm 0,75$

$[H_2]_o < [Br_2]_o \qquad m = 3,45 \pm 0,40$ (a)

(a) *Ces auteurs n'indiquent pas, dans leur mémoire, par quel procédé de calcul ils ont obtenu les valeurs indiquées.*

T A B L E A U I : E X P E R I M E N T A T I O N

C O N D I T I O N S O P E R A T O I R E S				
T (°K)	$[H_2]_o$ (mole/22,4 litres)	$[Br_2]_o$ (mole/22,4 litres)	P_T (atm)	λ
498,9	0,5637	0,2947	1,568	0,523
524,6	0,1552	0,2554	0,788	0,608
"	0,2881	0,1517	0,845	0,526
"	0,3103	0,5064	1,568	0,613
"	0,5637	0,2947	1,648	0,523
550,7	0,1552	0,2554	0,828	0,608
"	0,2881	0,1517	0,887	0,526
"	0,3103	0,5064	1,646	0,613
"	0,5637	0,2947	1,730	0,523
574,5	0,1552	0,2554	0,863	0,608
"	0,2881	0,1517	0,925	0,526
"	0,2956	0,1495	0,936	0,506
"	0,2250	0,2250	0,946	1,000
"	0,3103	0,5064	1,717	0,613
"	0,5602	0,2845	1,776	0,508
"	0,5637	0,2947	1,805	0,523
"	0,4500	0,4500	1,893	1,000
"	0,6750	0,6750	2,838	1,000
"	0,9000	0,9000	3,785	1,000

D E B O D E N S T E I N E T L I N D

Fonction d'évolution	EQUATION DE BODENSTEIN ET LIND		
m	k (m = 5)	k (calcul de moindres carrés)	m
0,541	326 10^{-6}	-331 10^{-6}	-5,38
0,591	244 10^{-5}	194 10^{-5}	3,88
0,540	261 "	254 "	4,84
0,683	259 "	115 "	2,08
0,478	268 "	392 "	7,55
0,580	155 10^{-4}	133 10^{-4}	4,23
0,458	161 "	194 "	6,27
0,588	154 "	94 "	2,88
0,450	166 "	191 "	5,99
0,633	849 10^{-4}	627 10^{-4}	3,63
0,488	872 "	1064 "	6,28
0,474	889 "	1042 "	6,01
0,742	1044 "	5088 "	27,92
0,624	855 "	661 "	3,80
0,519	844 "	799 "	4,55
0,483	863 "	1006 "	5,97
0,904	838 "	854 "	5,11
0,915	875 "	922 "	5,34
0,944	879 "	906 "	5,20

Il semblerait donc que le paramètre m dépende du mélange initial de manière significative. Si tel était bien le cas, il resterait à expliquer ce phénomène, car l'interprétation de la formule de BODENSTEIN et LIND par un mécanisme à cinq réactions, actuellement admise, ne permet pas de rendre compte de cette variation. En outre, si l'on adopte pour m des valeurs différentes selon le mélange initial, le paramètre k ne conserve plus une valeur unique à chaque température, et perd donc son caractère de "constante de vitesse". Dans ces conditions, le support théorique de l'équation cinétique proposée par BODENSTEIN et LIND devrait être entièrement remis en cause. Avant d'en arriver là, il est souhaitable, malgré tout, d'avoir une confirmation expérimentale de cette observation.

L'analyse du paramétrage de BODENSTEIN et LIND met donc en lumière, au-delà du bon accord d'ensemble observé par ces auteurs, deux difficultés :

- une expérience ne suit pas la loi admise
- le paramètre m dépend, semble-t-il, du type d'élément, H_2 ou Br_2, stoechiométriquement en excès.

II) ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE

Avant de développer l'analyse proprement dite, nous devons situer, dans le cadre de l'évolution des systèmes, le cas particulier qui nous occupe ici, en traduisant de manière concrète les termes généraux utilisés dans l'énoncé.

1. Définition du système et de son évolution

Le système est constitué par l'ensemble (brome + hydrogène) dont on étudie le comportement. A l'état initial, ce système se trouve sous forme d'un mélange (a H_2 + b Br_2) réalisé à température ambiante. Par une brusque augmentation de température on provoque une transformation conduisant à un autre état, l'état final, dans lequel brome et hydrogène se sont combinés en gaz bromhydrique. Cependant, sauf dans le cas de mélanges stoechiométriques, il subsiste une certaine proportion d'H_2 ou de Br_2 libre, calculable par la

thermodynamique. Partant du même mélange, on n'aboutit donc pas à un état final identique, si on opère, par exemple, à des températures différentes. Toutefois, dans le domaine considéré ici (500° K à 600° K), on peut admettre que l'état final est unique, pour un mélange donné, car la synthèse est pratiquement totale comme le met en évidence la constante K_P de l'équilibre :

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Br_2 \rightleftharpoons HBr$$

$$K_P = \frac{P_{HBr}}{P_{H_2}^{1/2} \; P_{Br_2}^{1/2}}$$

Dans le tableau II ci-dessous sont indiquées les valeurs de cette constante d'après les résultats de GORDON et BARNES {12} et ceux de KOBE et CRAWFORD {18}. Nous avons pris soin, également, de calculer nous-même K_P à partir des données spectroscopiques moléculaires publiées par HERZBERG {16} et des enthalpies de formation au zéro absolu données par le National Bureau of Standards {21}. Les valeurs correspondantes figurent dans la dernière colonne du tableau II.

TABLEAU II : log K_P

T	GORDON & BARNES (1933)	KOBE & CRAWFORD (1958)	VIDAL (1970)
500° K	5,820	5,947	5,965
550° K	5,333	-	5,464
600° K	4,924	5,035	5,045

Toutes ces valeurs sont, on le voit, en très bon accord. La constante d'équilibre reste dans tout le domaine de température de l'ordre de 10^5 à 10^6. Autrement dit, la quantité d'HBr formé varie toujours, quelle que soit la température, entre des limites expérimentales identiques.

Pour pouvoir appliquer la méthode d'étude proposée page 60, il faut, nous l'avons souligné, considérer les transformations survenant entre deux états bien définis. Or ici, l'état initial

et l'état final dépendent des proportions respectives d'hydrogène et de brome mises en présence. Qualitativement, cela se conçoit aisément en envisageant deux cas opposés :

- si le brome est stoechiométriquement en excès par rapport à l'hydrogène, on aboutit, après transformation, à un mélange (Br_2 + HBr)

- si le brome se trouve, au contraire, en défaut, l'état final est constitué par un mélange (H_2 + HBr).

Il n'y a donc pas du tout identité. Pour que les conditions d'application de la méthode soient remplies, il faut donc que le rapport entre les quantités initiales de brome et d'hydrogène soit constant. Remarquons que ceci ne restreint pas l'analyse à des mélanges dont les valeurs de a et de b sont identiques, mais simplement à ceux ayant même rapport a/b. On pourra donc comparer des mélanges du type ($a_1 + b_1$), ($2a_1 + 2b_1$), ... ($qa_1 + qb_1$),c'est-à-dire étudier le comportement du système quand varie le paramètre pression. Ce rapport entre les quantités initiales, caractérisant les états entre lesquels a lieu la transformation, sera désigné, dans la suite de cet exposé, par la lettre λ. Nous avons posé :

$$\lambda = \frac{\text{concentration initiale de l'élément stoechiométriquement en défaut}}{\text{concentration initiale de l'élément stoechiométriquement en excès}}$$

soit :

$$\lambda = a/b \qquad \text{si } [H_2]_o < [Br_2]_o$$

$$\lambda = b/a \qquad \text{si } [Br_2]_o < [H_2]_o$$

définissant ainsi une grandeur qui traduit l'écart à la stoechiométrie de la même manière, quel que soit le type d'élément en excès ou en défaut. Lorsque λ est égal à 1 le mélange est stoechiométrique ; plus la disproportion entre H_2 et Br_2 est grande, plus λ se rapproche de 0.

En résumé nous étudions :

- *le système* constitué par un mélange d'hydrogène et de brome

qui évolue entre :

- *deux états* caractérisables par la quantité λ définie ci-dessus

en suivant :

- *une propriété* , la quantité d'HBr formé. Comme il n'y a pas de gaz bromhydrique présent au début de la réaction, le degré d'évolution est, par conséquent, égal à :

$$\alpha = \frac{[HBr]_t}{[HBr]_{équilibre}}$$

en recherchant l'influence :

- *des paramètres* pression et température.

2. Application

BODENSTEIN et LIND ont étudié la cinétique de la synthèse thermique du gaz bromhydrique entre 499° K et 575° K, en donnant au rapport λ quatre valeurs :

$\lambda = 1,000$ $\quad [H_2]_o = [Br_2]_o$

$\lambda = 0,610$ $\quad [H_2]_o < [Br_2]_o$

$\lambda = 0,525$ $\quad [H_2]_o > [Br_2]_o$

$\lambda = 0,507$ $\quad [H_2]_o > [Br_2]_o$

Nous envisagerons, successivement, l'influence de la pression, puis celle de la température, sur l'évolution du système dans ces quatre cas.

a) Pression

Pour faire varier la pression, sans changer le rapport λ, on modifie les quantités a et b dans les mêmes proportions. Ainsi, un seul paramètre varie, la pression totale régnant dans le réacteur. La transformation conservant le nombre de moles, ce paramètre reste constant au cours du temps.

En fait la pression n'a pas été mesurée, mais nous pouvons la calculer à partir du nombre de moles par 22,42 litres donné par les auteurs. Nous avons, naturellement, supposé que les trois espèces H_2, Br_2, et HBr obéissaient à la loi des gaz parfaits. Compte tenu du domaine envisagé, cette approximation est tout à fait légitime.

L'application de la méthode d'analyse décrite page 60 aux résultats de BODENSTEIN et LIND conduit effectivement à une courbe unique dans le diagramme $\alpha = f(\log t)$, ceci pour chaque type de transformation considérée, c'est-à-dire pour chaque valeur du paramètre λ. Les figures III-1 et III-2 (page116) illustrent ce phénomène. La première représente la courbe que l'on obtient en superposant, par translation le long de l'axe des abscisses, les mesures relatives à quatre expériences faites à la même température (574,5° K), mais pour des valeurs différentes de la pression, dans le cas d'un mélange (H_2 + Br_2) stoechiométrique. Sur la figure III-2 (page116) on a représenté, dans les mêmes conditions, deux autres expériences, pour lesquelles il y a environ deux fois plus d'hydrogène que de brome (λ = 0,507). Dans tous les cas, la superposition se révèle très satisfaisante.

Les translations observées correspondent, nous l'avons vu, aux variations de la quantité k relative au paramètre pression ; elles sont égales, en valeur absolue, à :

$$\log \frac{k\ (P_1)}{k\ (P_i)}$$

si on confère l'indice 1 à l'expérience servant de référence. En adoptant pour base, dans chaque cas, la courbe correspondant à la plus forte pression, nous avons donc mesuré cette quantité. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux III, IV, V et VI.

TABLEAU III: $\log \frac{k(P_1)}{k(P_i)}$

$\lambda = 1{,}000$	
$T = 574{,}5°$ K	
$P_1 = 3{,}785$	0
$P_2 = 2{,}838$	$0{,}070 \pm 0{,}010$
$P_3 = 1{,}893$	$0{,}185 \pm 0{,}010$
$P_4 = 0{,}946$	$0{,}235 \pm 0{,}010$

TABLEAU IV: $\log \frac{k(P_1)}{k(P_i)}$

$\lambda = 0{,}507$	
$T = 574{,}5°$ K	
$P_1 = 1{,}776$	0
$P_2 = 0{,}936$	$0{,}125 \pm 0{,}010$

TABLEAU V: $\log \frac{k(P_1)}{k(P_i)}$

$\lambda = 0{,}610$					
$T = 574{,}5°$ K		$T = 550{,}7°$ K		$T = 524{,}6°$ K	
$P_1 = 1{,}717$	0	$P_1 = 1{,}646$	0	$P_1 = 1{,}568$	0
$P_2 = 0{,}863$	$0{,}155 \pm 0{,}010$	$P_2 = 0{,}828$	$0{,}150 \pm 0{,}010$	$P_2 = 0{,}788$	$0{,}170 \pm 0{,}010$

TABLEAU VI: $\log \frac{k(P_1)}{k(P_i)}$

$\lambda = 0{,}525$					
$T = 574{,}5°$ K		$T = 550{,}7°$ K		$T = 524{,}6°$ K	
$P_1 = 1{,}805$	0	$P_1 = 1{,}730$	0	$P_1 = 1{,}648$	0
$P_2 = 0{,}925$	$0{,}145 \pm 0{,}010$	$P_2 = 0{,}887$	$0{,}165 \pm 0{,}010$	$P_2 = 0{,}845$	$0{,}160 \pm 0{,}010$

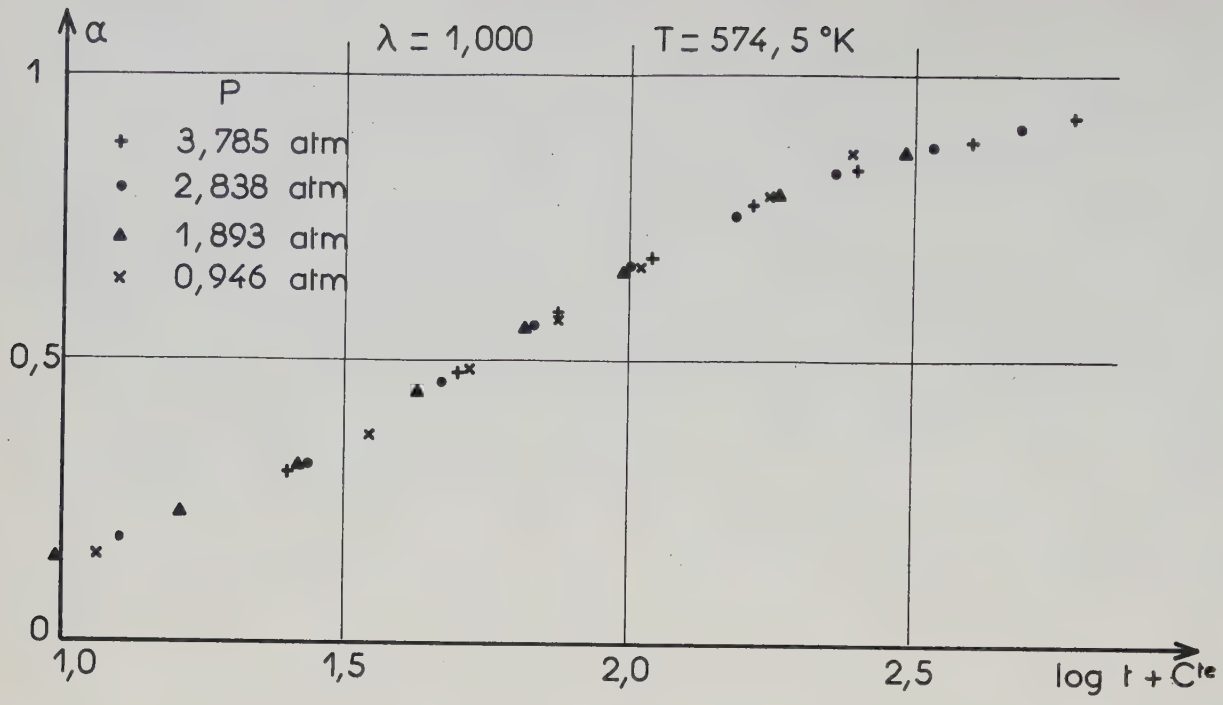


Fig. III.1

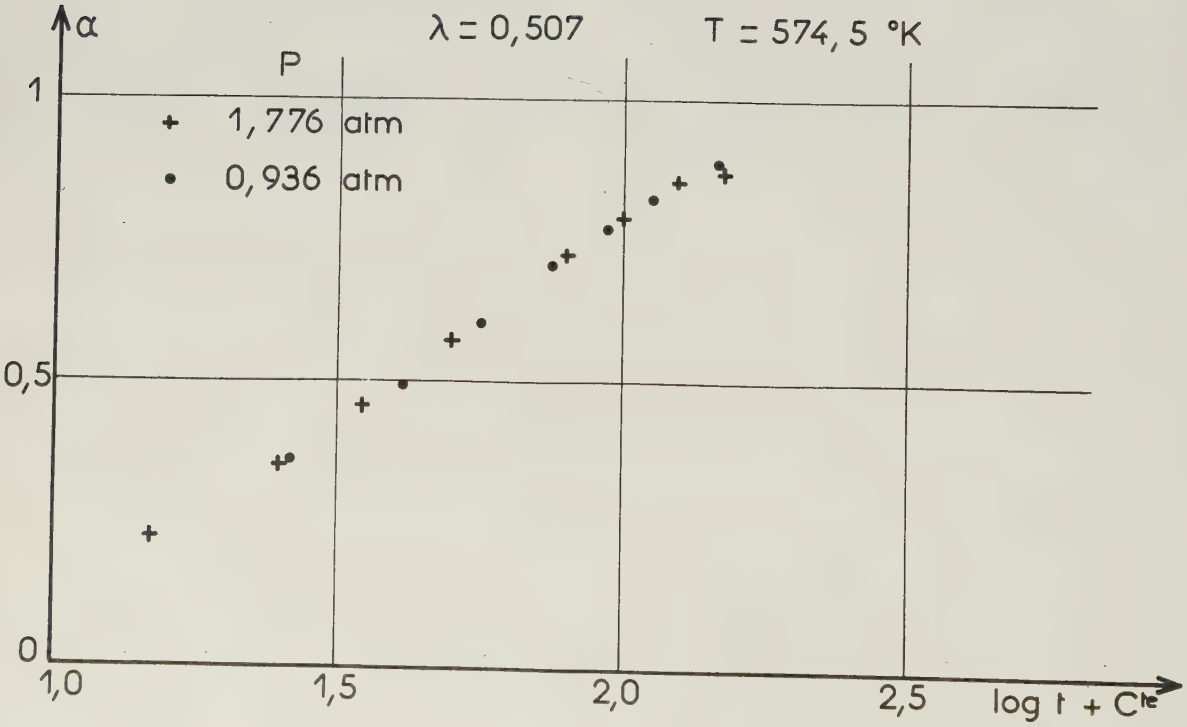


Fig. III.2

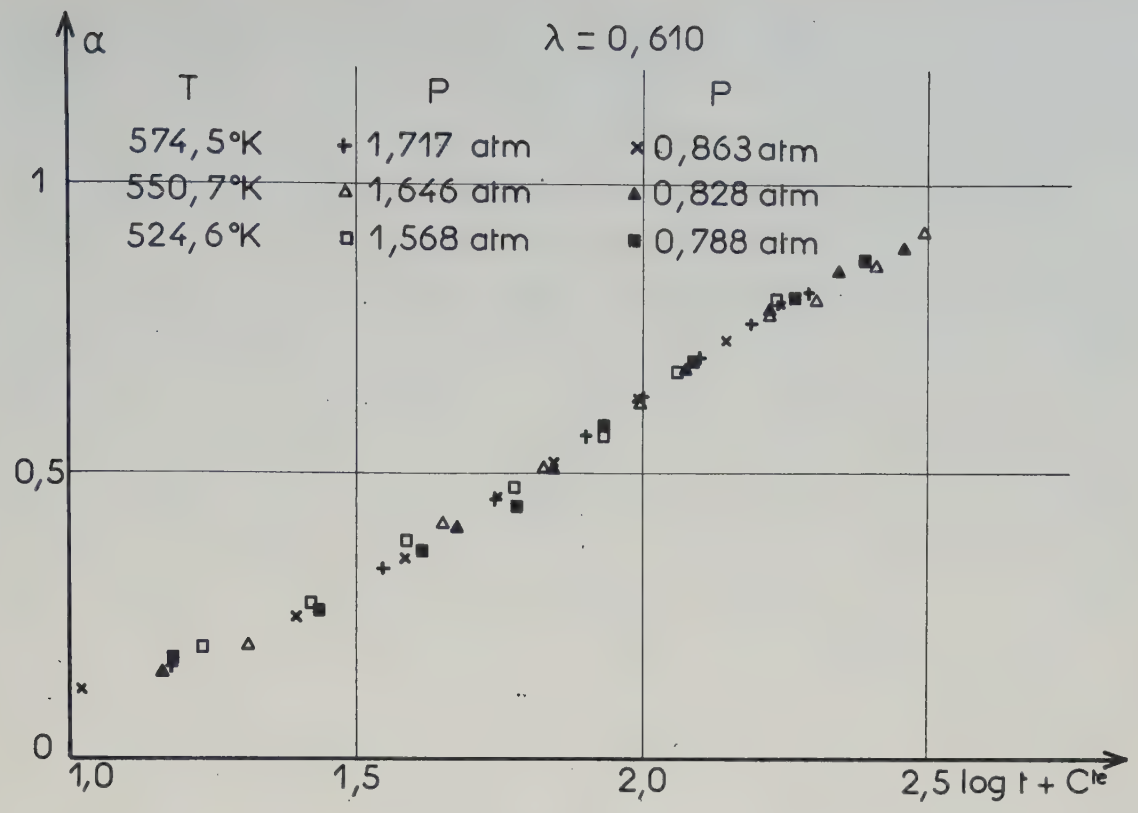


Fig. III.3

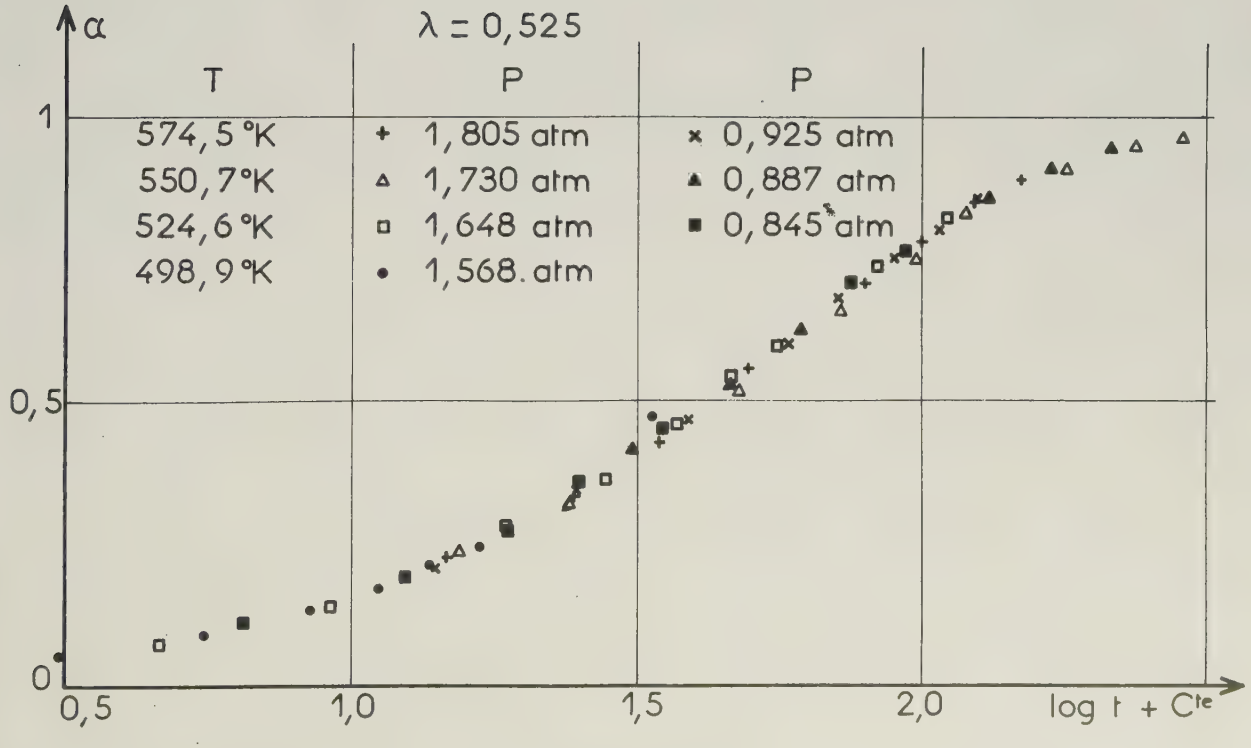


Fig. III.4

A partir des valeurs ci-dessus, on devrait, en principe, établir la fonction $k = \theta(P)$. Malheureusement, toutes nos tentatives en ce domaine ont échoué ; nous n'avons découvert aucune relation satisfaisante. Ceci tient, au moins en partie, au fait que l'influence de la pression reste minime devant celle de la température, comme nous le verrons ultérieurement. Dans ces conditions, il suffit d'une petite erreur sur la mesure de la température pour modifier notablement le facteur de translation, et conduire, par conséquent, à des résultats fortement dispersés. Il faudrait donc disposer d'une expérimentation couvrant un domaine de pression beaucoup plus large que celui exploré ici pour mener à bien la recherche de la fonction $\theta(P)$.

b) Température

On renouvelle, avec ce paramètre, l'examen qui vient d'être décrit avec la pression. Encore une fois, l'accord se révèle aussi satisfaisant que possible. Sur les figures III-3 et III-4 (page 117) nous avons représenté les deux courbes uniques que l'on obtient à partir de groupes de six expériences (fig.III-3 ; $\lambda = 0{,}610$; $[Br_2]_o > [H_2]_o$) et de sept expériences (fig.III-4; $\lambda = 0{,}525$; $[H_2]_o > [Br_2]_o$). La superposition est, dans ce cas, tout à fait remarquable, car l'amplitude de la translation est ici très importante ; ainsi, par exemple, pour amener l'isotherme 498,9° K sur l'isotherme 574,5° K (fig.III-4, page 117) le temps a dû être divisé par un facteur voisin de 300. Par ailleurs, bien que toutes ces courbes aient une allure sigmoïde similaire du fait de la représentation logarithmique adoptée, la superposition observée ne peut pas être attribuée à un artefact. En effet, on vérifie aisément que les courbes relatives à des évolutions différentes, c'est-à-dire à des valeurs différentes du rapport λ, ne sont nullement superposables entre elles, même pour des valeurs aussi voisines que 0,5 et 0,6 (fig.III-3 et III-4, page 117).

Le chauffage à plusieurs températures d'un même mélange initial ($a\ H_2 + b\ Br_2$) introduit une variation de pression, de telle sorte que les deux paramètres P et T changent simultanément. L'affinité mathématique reste toujours observable[(a)], mais le

(a) *Sur les figures III-3 et III-4 nous avons d'ailleurs rassemblé toutes les expériences réalisées par BODENSTEIN et LIND pour chaque valeur de λ, quelles que soient la température et la pression.*

coefficient de translation mesuré doit être relié à ces deux paramètres :

$$k_{mes} = \theta(T, P)$$

Pour obtenir la variation de la quantité k imputable seulement à la température, nous devons donc effectuer une correction tenant compte du changement de pression :

$$k = \theta(T) = \theta(T, P) - \theta(P)$$

La fonction $\theta(P)$ étant inconnue, cette opération n'a pu être faite avec rigueur. Toutefois, les variations de pression dues à la température étant faibles, cette correction est peu importante. Nous avons donc procédé à une évaluation moyenne, à partir de l'étude précédente sur l'influence de la pression. C'est ainsi qu'ont été obtenues les valeurs de $\log \frac{k(T_1)}{k(T_i)}$ rassemblées dans les tableaux VII et VIII, en prenant pour référence l'isotherme correspondant à la température la plus élevée.

TABLEAU VII : $\log \frac{k(T_1)}{k(T_i)}$

λ =0,610	$P_{273} \triangleq 0,8167$	$P_{273} \triangleq 0,4106$
T_1=574,5	0	0
T_2=550,7	0,718	0,722
T_3=524,6	1,491	1,523

TABLEAU VIII : $\log \frac{k(T_1)}{k(T_i)}$

λ =0,525	$P_{273} \triangleq 0,8584$	$P_{273} \triangleq 0,4398$
T_1=574,5	0	0
T_2=550,7	0,687	0,716
T_3=524,6	1,479	1,509
T_4=498,9	2,383	-

La recherche de la fonction $\theta(T)$ est beaucoup plus aisée que celle de $\theta(P)$. D'une part, l'amplitude de variation de k est beaucoup plus grande et d'autre part, ce terme ayant le caractère d'un facteur de vitesse suit vraisemblablement une loi du type de celle

d'ARRHENIUS. Le diagramme :

$$\log \frac{k(T_1)}{k(T_i)} = T_a \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_1}\right)$$

représenté sur la figure III-5 (page122) à partir des valeurs moyennes déduites des tableaux VII et VIII conduit effectivement à une droite passant par l'origine, la température caractéristique T_a [(a)], que l'on pourrait appeler "température d'activation", ayant pour valeur :

$$T_a = 21000° \text{ K}$$

3. Comparaison avec l'équation cinétique

Au nombre des raisons qui nous ont conduit à choisir le système (H_2 + Br_2), nous avons mentionné le fait que l'équation cinétique représentant la synthèse d'HBr comporte deux paramètres, k et m, dont un seul multiplie le temps. Dès lors, les isothermes correspondant à des conditions expérimentales différentes ne devraient pas présenter d'affinité. Or, nous observons, tout au contraire, une parfaite superposition des courbes $\alpha = f(\log t)$ par translation le long de l'axe des abscisses. Ce paradoxe apparent est en réalité facile à expliquer : il suffit que le paramètre non multiplicatif du temps, ici m, soit indépendant des conditions expérimentales. C'est bien ce qu'ont observé BODENSTEIN et LIND, aux erreurs d'expérience près bien entendu. Par la suite, cette invariance de m avec la température a été attribuée à l'égalité des énergies d'activation des réactions 3 et 4 (page 98). Ainsi se trouvent conciliées l'équation de paramétrage III-1 d'une part, et l'analyse phénoménologique de l'autre.

Il est d'ailleurs possible de développer plus complètement la confrontation entre les deux. En ce qui concerne l'influence de la température, on doit rapprocher les variations du paramètre k de l'équation III-1 de celles de la quantité $k(T)$ déduites de l'étude phénoménologique. On vérifie alors un parallélisme très étroit :

(a) *Dans une terminologie plus traditionnelle, on parlerait d'une énergie d'activation E_a (égale à 41,6 kcal.mole^{-1}).*

dans les deux cas, on retrouve une loi d'ARRHENIUS avec le même coefficient (soit environ 41 kcal.mole^{-1}, si on l'exprime sous forme d'énergie d'activation).Si nous considérons, maintenant, l'influence de la pression, ce terme étant inclu dans l'équation III-1 par l'intermédiaire des quantités a, b et x, nous devons tout d'abord transformer quelque peu celle-ci. A partir des relations des pages94-95,on peut rapidement établir les formules suivantes :

$a > b \qquad \lambda = b/a$

$$\sqrt{b}\ kt = \frac{2\lambda}{1-\lambda}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - 1\right] + 2\sqrt{\frac{\lambda}{1-\lambda}}\cdot\left(m - \frac{1}{1-\lambda}\right)\cdot \text{Arc tg}\left[\frac{\sqrt{1-\lambda}\,(1-\sqrt{1-\alpha})}{\frac{1-\lambda}{\sqrt{\lambda}} + \sqrt{\lambda}\,\sqrt{1-\alpha}}\right]$$

$a = b$

$$\sqrt{b}\ kt = \sqrt{a}\ kt = 2(m-1)\left[\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - 1\right] + \frac{2}{3}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{3/2}} - 1\right]$$

$a < b \qquad \lambda = a/b$

$$\sqrt{a}\ kt = \frac{2\sqrt{\lambda}}{1-\lambda}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{1-\lambda\alpha}}\right] + \sqrt{\frac{\lambda}{1-\lambda}}\cdot\left(m + \frac{\lambda}{1-\lambda}\right)\cdot \text{Log}\left[\frac{(1-\sqrt{1-\lambda})(\sqrt{1-\lambda\alpha} + \sqrt{1-\lambda})}{(1+\sqrt{1-\lambda})(\sqrt{1-\lambda\alpha} - \sqrt{1-\lambda})}\right]$$

Quand, pour une valeur de λ donnée, on fait varier les quantités d'éléments en présence, il apparaît immédiatement sur ces expressions que :

- la fonction de α représentée par le membre de droite n'est pas modifiée
- le terme kt du membre de gauche est multiplié ,soit par $\sqrt{a}$,soit par $\sqrt{b}$,selon que l'élément stoechiométriquement en défaut est l'hydrogène ou le brome.

Par conséquent, la conclusion du paragraphe précédent étant admise (m est une constante), les courbes $\alpha = f(\log t)$ sont affines (ce qui est en accord avec nos observations) et le facteur de translation

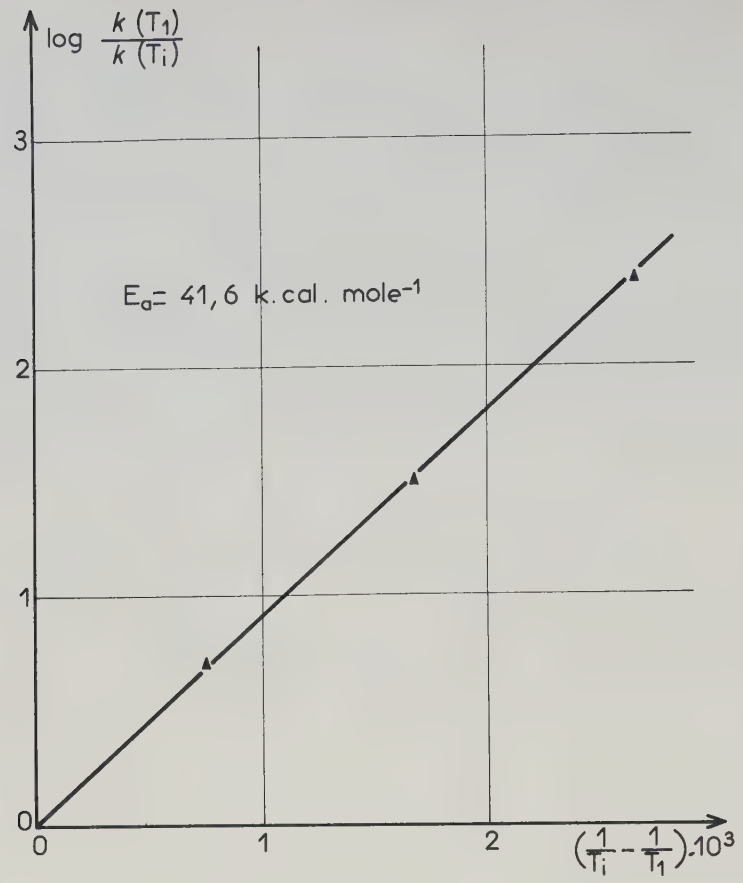


Fig. III.5

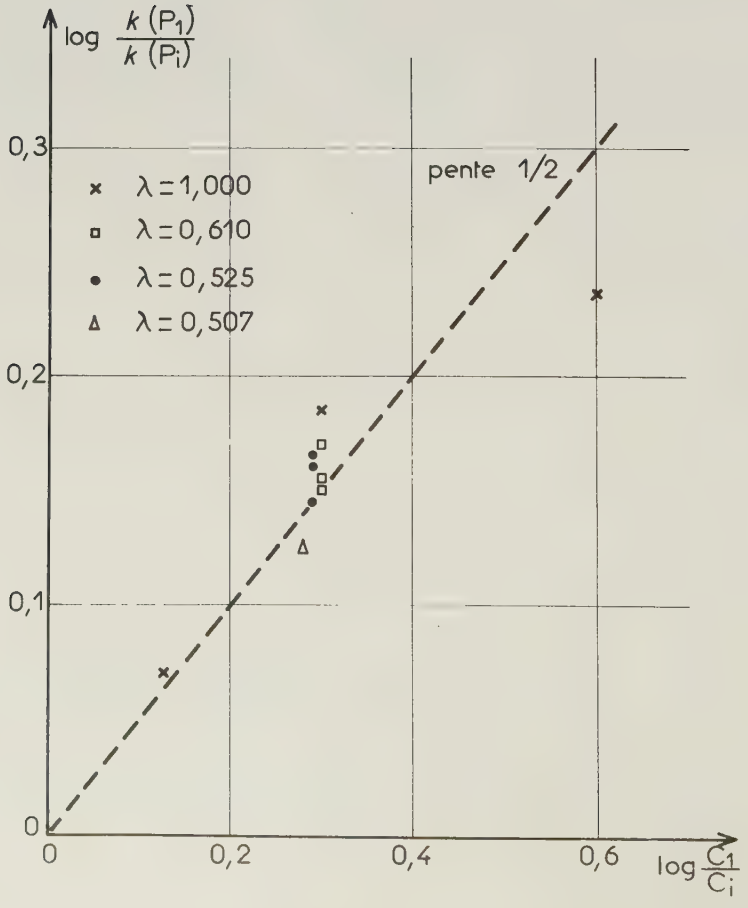


Fig. III.6

doit être égal à $\sqrt{a}$ ou $\sqrt{b}$ (ceci à un facteur de dimension près n'intervenant pas du fait que les déterminations sont relatives). Afin de savoir si l'expérience vérifie cette prévision, nous avons porté sur la figure III-6 (page 122) la quantité $\log \frac{k(P_1)}{k(P_i)}$ en fonction de $\log \frac{a_1}{a_i}$ ou de $\log \frac{b_1}{b_i}$, selon les cas, et tracé la droite de pente $\frac{1}{2}$. Comme on peut le constater, les points expérimentaux s'écartent notablement de cette droite, mais, nous l'avons déjà signalé, la température est peut-être à l'origine de cette dispersion. Cependant, le point d'abscisse 0,6 qui correspond à la plus grande variation de pression, et doit donc être le plus significatif, se trouve très endessous de la droite théorique. Un écart de 2° C, entre les différentes déterminations de la température des expériences effectuées à 574,5° K, serait nécessaire pour établir l'accord. Il n'est pas possible de savoir avec certitude si une telle erreur s'est effectivement produite, mais ceci paraît assez peu probable, compte tenu du fait que la précision relative sur la mesure de la température indiquée par BODENSTEIN et LIND est du dixième de degré. En tout état de cause,on ne peut pas conclure, de façon certaine, à une mise en défaut de l'équation III-1, mais une difficulté subsiste.

4. Paramétrage conforme à la phénoménologie

Le système étudié entrant dans le cadre de la phénoménologie développée dans la deuxième partie, il serait souhaitable, pour parachever cette analyse, de donner à la fonction d'évolution Ψ une forme analytique. Une recherche tout à fait empirique nous a conduit à adopter l'expression suivante :

$$kt = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^m} \qquad (a)$$

qui permet de représenter convenablement tous les résultats de BODENSTEIN et LIND. Comme l'équation de nos prédécesseurs, celle-ci met en jeu deux paramètres, dont un seul multiplie le temps. Toutefois, on

(a) *De manière à pouvoir établir un parallélisme étroit entre cette équation et celle de BODENSTEIN et LIND, nous avons conservé les mêmes lettres pour désigner les paramètres dans les deux cas, mais en utilisant des caractères italiques pour la fonction d'évolution.*

s'aperçoit rapidement que la quantité m est liée aux conditions expérimentales d'une façon très particulière, puisqu'elle est égale, tout simplement, à λ. On constate effectivement dans la dernière colonne des tableaux de l'appendice II que le paramètre k, calculé sur une isotherme, par application de la relation :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^{\lambda}}$$

est bien constant, à la précision des mesures près. Toutes nos observations s'interprètent très aisément à la lumière de ce nouveau résultat :

- à chaque type de transformation, c'est-à-dire à chaque valeur de λ, correspond une fonction d'évolution faisant intervenir un seul paramètre multiplicatif du temps, d'où l'affinité mathématique relevée
- les fonctions d'évolution, relatives à des transformations différentes, sont elles-mêmes différentes, et il ne peut y avoir superposition des courbes correspondant à plusieurs valeurs de λ.

Cette forme de la fonction d'évolution est extrêmement séduisante, puisque, tout en conservant la même forme analytique, elle rend compte à travers λ de l'importance de l'état initial et de l'état final.

Nous avons raffiné quelque peu cette analyse en recherchant quelle était, pour chaque isotherme, la meilleure valeur du paramètre m par application d'un calcul de moindres carrés décrit dans l'appendice I. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau I (page 108, sixième colonne) ; mise à part une exception ($T = 574,5°$ K, $[H_2]_o = [Br_2]_o = 0,2250$) , celles-ci sont très proches de λ.

Les résultats de BODENSTEIN et LIND sont donc en parfait accord avec la phénoménologie développée dans la deuxième partie, conclusion que l'on peut traduire directement par la fonction d'évolution :

$$kt = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^{\lambda}}$$

III) CONCLUSION

L'étude détaillée des travaux de BODENSTEIN et LIND a montré que le système brome-hydrogène se comportait comme un "individu" au cours de sa transformation en gaz bromhydrique. Nous avons pu proposer une fonction d'évolution très simple explicitant ce phénomène.

Nous nous trouvons ainsi en face de deux relations représentatives de la transformation :

$$H_2 + Br_2 = 2\ HBr$$

toutes les deux empiriques. Celle de BODENSTEIN et LIND est assez complexe, au moins sous la forme intégrale, mais repose à l'heure actuelle sur un modèle. L'autre est beaucoup plus simple, et strictement conforme à la phénoménologie que nous cherchons à mettre en place. Il s'agit donc de deux modes de description complémentaires des faits.

Malgré tout, l'existence de deux relations aussi différentes pour représenter un même phénomène physique pose un problème, celui de savoir si elles sont véritablement équivalentes, ou bien si l'une d'elles cerne la réalité de plus près. Les données expérimentales de BODENSTEIN et LIND sont évidemment insuffisantes pour en décider et seule une expérimentation nouvelle peut permettre d'aller plus loin. C'est la raison pour laquelle nous avons repris l'étude cinétique de la synthèse du gaz bromhydrique, à l'aide de la technique décrite au chapitre suivant. Nous nous sommes tout particulièrement attaché à faire varier le paramètre λ dans des proportions aussi larges que possible, de façon à compléter en ce domaine les travaux de BODENSTEIN et LIND.

- Chapitre III -

METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

I) PRINCIPE

Nous avons adopté une méthode spectrophotométrique classique, consistant à mesurer la densité optique de l'enceinte où se produit la réaction, dans un domaine de longueur d'onde où la vapeur de brome absorbe la lumière. Cette méthode a l'avantage de permettre la réalisation de mesures *in situ*, avec tous les éléments favorables que cela comporte par rapport à une expérimentation traditionnelle comme celle de BODENSTEIN et LIND :

- rapidité
- homogénéité (un seul système réactionnel)
- absence de trempe

Toutefois, elle ne doit pas être mise en oeuvre sans précaution. Nous savons, en effet, que la réaction (H_2 + Br_2) est induite par les photons ; il faut donc s'assurer que la mesure reste bien sans influence sur le déroulement de la cinétique. De plus, les travaux de KORTÜM et LUCK {17} ont montré que le coefficient d'extinction de la vapeur

de brome (à 546 nm), en présence d'hydrogène, était fonction de la pression d'halogène. En toute rigueur, il n'y a donc pas de relation linéaire entre la densité optique et le terme $[Br_2]$. Par conséquent, le degré d'évolution :

$$\alpha = \frac{d_{(o)} - d_{(t)}}{d_{(o)} - d_{(\infty)}}$$

n'est pas égal au degré d'avancement ζ de la réaction. Cependant, la variation du coefficient d'extinction est faible et, en pratique, α et ζ sont confondus aux erreurs d'expérience près.

II) APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est constitué de deux éléments aux fonctions bien distinctes :

- un four cylindrique, maintenant le réacteur à la température désirée
- un spectrophotomètre classique, mesurant la densité optique (ou la transmission)du réacteur .

Ces deux éléments sont, naturellement, solidaires. Nous décrirons successivement chacun d'eux, puis le réacteur.

1. Four

Il s'agit d'un four cylindrique à enroulement, type ADAMEL CT 5, dont le système de régulation a été modifié afin d'obtenir une meilleure stabilité de la température. A cet effet, une thermistance de platine a été noyée près de l'enroulement de chauffage, et placée dans un pont de WHEASTONE. Une variation de température du four entraîne une variation de la résistance de la sonde de platine ; il en résulte un déséquilibre du pont, utilisé pour modifier la tension d'alimentation du circuit de chauffage. Une des branches du pont est constituée par un potentiomètre de précision, permettant de choisir la température de fonctionnement. En prenant soin de stabiliser convenablement la température du pont de WHEASTONE, grâce à un

ultra-thermostat LAUDA (± 0,005° C), et en employant le mode "tout ou rien", nous avons pu, ainsi, réguler la température interne du four à ± 0,05° C, la dérive observée sur soixante-douze heures étant inférieure à 0,1° C.

Ces performances nous ont paru largement suffisantes, compte tenu du problème posé par le gradient de température régnant à l'intérieur du four. Nous disposons, pour corriger celui-ci, de trois potentiomètres permettant de dissiper à l'extérieur une partie de la puissance fournie, en la prélevant sur différentes zones de l'enroulement de chauffage. Grâce à ce système le gradient est rendu pratiquement nul (ou de l'ordre de 0,1° C) sur une distance de vingt centimètres. Mais nous avons observé que, si un gradient se crée fortuitement après réglage, il ne s'atténue que très lentement en dessous de 1° C. Comme, de plus, nous effectuons la détermination de la température de régime avant introduction du réacteur dans le four, nous ne pouvons donc pas connaître celle-ci à mieux que ± 0,5° C. C'est pourquoi, nous n'avons pas cherché à développer un système de régulation thermique plus élaboré.

Le four est placé dans un berceau support, reposant sur le banc d'optique de l'ensemble source-monochromateur-détecteur. Un jeu de vis, situées aux quatre extrémités du berceau, permet de faire coïncider l'axe du four et le faisceau lumineux d'analyse. De chaque côté du four, un bouchon métallique, isolé à l'amiante, sépare la zone de chauffage du milieu extérieur. Ces bouchons portent en leur centre une fenêtre de quartz, de deux millimètres d'épaisseur, laissant passer le faisceau. Ils sont solidaires du banc d'optique par l'intermédiaire d'un support rigide, et réglables dans les trois directions de l'espace. Ce montage est nécessaire, d'une part pour assurer un bon isolement thermique, et d'autre part, pour obtenir l'orthogonalité entre fenêtres de quartz et faisceau, ce dernier point évitant la formation d'images multiples de la fente de sortie du monochromateur sur le détecteur.

2. Spectrophotomètre

L'appareil utilisé est de marque ZEISS, type PMQ II, avec monochromateur simple à prisme. Après avoir déterminé le spectre d'absorption de la vapeur de brome à plusieurs températures, nous avons choisi d'effectuer toutes nos mesures à 591 nm. Le choix de cette longueur d'onde résulte du compromis qu'il faut établir entre les deux impératifs suivants :

- d'une part, opérer le plus possible vers le bord supérieur de la bande, de manière à diminuer le nombre de photons absorbés et l'énergie lumineuse perturbatrice transmise au milieu
- d'autre part, tenir compte de la perte de sensibilité du photomultiplicateur, au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente.

Le monochromateur simple dont est équipé l'appareil ne permet pas de mesurer avec précision des densités optiques supérieures à l'unité. L'intensité de la lumière parasite est, en effet, de l'ordre de 10^{-2} par rapport à celle du faisceau incident. Comme nous voulions opérer dans un domaine de pression de brome étendu, nous avons placé après la fente de sortie du monochromateur un filtre interférentiel SCHOTT, ayant les caractéristiques ci-après :

- longueur d'onde = 591 nm
- transmission maximale = 34 %
- largeur à mi-hauteur = 18 nm

Nous réduisons ainsi l'intensité de la lumière parasite d'un facteur 10^3 et pouvons donc mesurer une densité optique de 3 sans perturbation décelable venant du monochromateur. Le filtre interférentiel est situé avant la cellule de mesure, de façon à diminuer le nombre de photons traversant celle-ci pour une sensibilité donnée. Le schéma de principe est représenté sur la figure III-7 (page132). Un système auxiliaire permet d'effectuer un tarage du faisceau lumineux, en envoyant celui-ci directement sur le détecteur, sans traversée de la cellule de mesure. L'intensité lumineuse incidente est maintenue

constante par l'intermédiaire d'un servomoteur, agissant sur la fente d'entrée. La lumière n'est envoyée sur le réacteur que pendant la durée nécessaire à une mesure de densité, soit trente secondes ; le nombre total de photons utilisés pour chaque détermination est alors inférieur à 5.10^{10}. Le nombre de molécules présentes dans le réacteur étant de l'ordre de 10^{20}, aucune perturbation n'est à redouter.

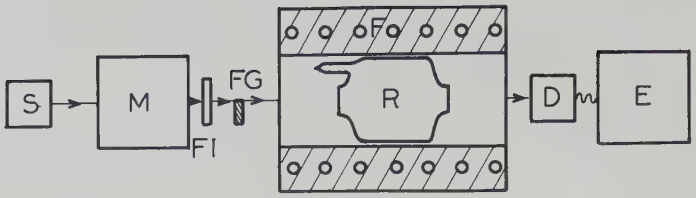
Compte tenu de la position de la bande, les densités optiques que nous avons mesurées sont comprises entre 0 et 2. Nous avons atténué le faisceau de tarage par un jeu de filtres gris, de façon à nous ramener toujours dans le domaine (0/0,5). De cette manière, la précision de la lecture reste sensiblement la même tout au long d'une expérience. En fait, le spectrophotomètre PMQ II mesure la transmission, un convertisseur logarithmique auxiliaire fournissant la valeur de la densité optique. Ce dernier élément peut, naturellement, introduire une erreur supplémentaire, par dérive ou défaut de linéarité. C'est pourquoi, nous avons pris soin d'effectuer, à chaque fois, la mesure de la transmission et celle de la densité optique. Les résultats obtenus se sont révélés, effectivement, très voisins.

3. Cellule de mesure

Elle est représentée sur la figure III-8. Il s'agit d'un récipient en pyrex ou en quartz, comportant deux faces optiques soudées. Un tube latéral permet l'introduction des réactifs. Le diamètre extérieur du cylindre est de six centimètres. Nous avons utilisé trois cellules de ce type, de longueurs différentes, ayant les caractéristiques internes suivantes :

- cellule A (pyrex) $S = 238\ cm^2$ $V = 243\ cm^3$ $\rho = (0,98 \pm 0,03)cm$
- cellule B (pyrex) $S = 164\ cm^2$ $V = 169\ cm^3$ $\rho = (0,97 \pm 0,03)cm$
- cellule C (quartz) $S = 178\ cm^2$ $V = 187\ cm^3$ $\rho = (0,95 \pm 0,03)cm$

Nous disposons donc de trois réacteurs, ayant sensiblement le même rapport ρ = volume/surface. BODENSTEIN et LIND ont montré que ce rapport était sans influence apparente sur la cinétique de la réaction. Nous avons pris soin, cependant, de maintenir ce facteur constant.



→ Faisceau lumineux.
S Source (lampe W)
M Monochromateur.
FI Filtre interférentiel (591 nm)
FG Filtre gris.
F Four.
R Réacteur.
D Détecteur (IP 28) / amplificateur.
E Enregistreur.

Fig. III.7

Fig. III.8

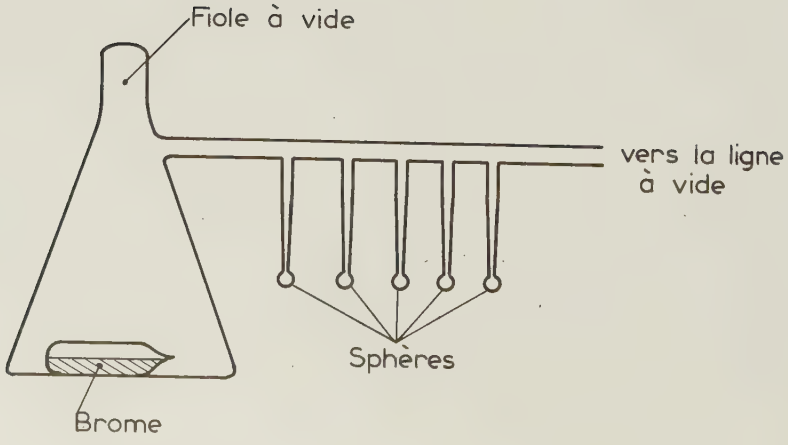


Fig. III.9

III) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1 . Remplissage du réacteur

Au cours de cette opération il faut éviter, autant que possible, la pollution des réactifs par un gaz étranger, tout particulièrement par l'oxygène qui est un inhibiteur fréquent des réactions en chaîne. Nous avons utilisé comme matières premières les produits du commerce ci-dessous :

- hydrogène : Air Liquide - pureté 99,9995 % -

impuretés	N_2	< 2 vpm[(a)]
	O_2	< 2 vpm
	H_2O	< 2 vpm

- brome : Prolabo RP (P)

impuretés (en %)	non volatiles à 100° C	1.10^{-2}
	Fe	2.10^{-4}
	Cl	2.10^{-2}
	I	1.10^{-3}

- brome : Merck Suprapur (M)

impuretés (en %)	non volatiles	1.10^{-3}
	SO_4	5.10^{-4}
	Pb	2.10^{-6}
	Cu	2.10^{-6}
	Ni	1.10^{-6}
	Co	5.10^{-7}
	Fe	1.10^{-6}
	Cd	1.10^{-6}
	Zn	2.10^{-6}
	Ca	2.10^{-6}

(a) vpm : *volume par million*

Pour éviter toute contamination du brome par lez gaz, nous avons isolé les quantités qui nous étaient nécessaires dans de petites sphères, remplies sous vide de la manière suivante. On place une ampoule de brome du commerce dans une fiole à vide que l'on scelle. Sur la fiole on soude une tige portant, à l'extrémité de tubes très fins, une série de sphères en verre,de diamètre compris entre 4 et 6 millimètres (fig. III-9, page132). Ces sphères sont fabriquées par soufflage d'un tube pyrex préalablement fondu. L'ensemble ci-dessus est ensuite soudé sur une ligne à vide, permettant d'abaisser la pression à 10^{-5} mm Hg. Après quatre heures de dégazage, on sépare le montage de la ligne en scellant la tige principale au chalumeau. L'ampoule est alors brisée par simple agitation. La vapeur de brome envahit tout l'appareillage, le brome en excès restant au fond de la fiole. Par une suite de refroidissements et de réchauffages successifs, on distille lentement l'halogène, que l'on condense dans les sphères. Lorsque l'une d'entre elles est pleine, on plonge l'ensemble dans un bain d'azote liquide de manière à abaisser fortement la pression. A l'aide d'un petit chalumeau on scelle alors, au-dessus du bain, la fine tige supportant cette sphère. La dépression régnant dans l'appareil entraîne une aspiration du verre vers l'intérieur au moment de la fusion, et l'opération se déroule sans entrée d'air. Grâce à cette méthode, nous disposons de quantités de brome variant de 150 à 250 mg, dans des sphères suffisamment petites pour être introduites dans le réacteur par la tubulure latérale.

Le brome ayant été placé dans la cellule de mesure comme nous venons de l'indiquer, celle-ci est soudée à son tour sur la ligne à vide, et dégazée pendant quatre heures à 10^{-5} mm Hg. On isole ensuite le réacteur de la source de vide, et on ouvre la bouteille contenant l'hydrogène. On introduit donc H_2 sous forme de gaz, la quantité admise étant mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure, sur lequel on peut lire la dénivellation créée à $\pm$ 0,2 mm. Lorsque l'équilibre s'est établi à la pression souhaitée, on scelle la tubulure latérale de manière à séparer le réacteur de la ligne à vide.

La méthode que nous venons d'exposer présente le grand avantage d'effectuer de façon très propre l'introduction des réactifs. De plus, le brome et l'hydrogène restant toujours séparés, un début de réaction (possible avec le mélange des gaz) au moment des soudures

n'est pas à craindre. Par contre, nous ne pouvons pas connaître avec précision, avant l'expérience, la quantité de brome mise en jeu. En effet, la pesée de la petite ampoule contenant Br_2 ne fournit qu'une indication à ce sujet, le poids du verre et le taux de remplissage variant de façon importante. Dans ces conditions, il ne nous a pas été possible de répéter une série d'expériences, en conservant au paramètre λ une valeur constante.

2 . Cinétique

Après avoir mesuré la température de régime du four à l'aide d'une thermistance de platine étalonnée, on met le réacteur en place. Il faut une dizaine de minutes à celui-ci pour atteindre la température nominale à 1° C près, l'établissement complet de l'équilibre thermique demandant environ deux heures. Du fait de l'augmentation de température, la sphère contenant le brome se trouve soumise à une très forte pression interne et finit par exploser. La diffusion de l'halogène dans l'enceinte réactionnelle est alors très rapide. Le temps origine se trouve ainsi parfaitement défini, le chronomètre étant déclenché au moment de l'explosion. En aucun cas, la réaction ne peut débuter auparavant, l'hydrogène et le brome étant jusqu'alors isolés l'un de l'autre.

Cette méthode est, évidemment, beaucoup plus satisfaisante que celle du mélange préalable des gaz généralement employée. D'une part, elle apporte la certitude qu'aucun début de réaction n'a pu se produire avant l'expérience proprement dite, soit au moment où l'on scelle le réacteur, soit sous l'influence de la lumière. D'autre part, l'origine du temps est déterminée avec une grande précision. S'il était possible de maîtriser la fragilité des sphères, on disposerait même, là, d'une technique tout à fait remarquable, permettant d'effectuer une expérimentation rigoureusement isotherme : il suffirait, pour cela, de choisir des sphères explosant, seulement, à la température de l'expérience. Malheureusement, la fabrication de celles-ci exige beaucoup d'habileté manuelle, sans que le résultat obtenu soit véritablement reproductible du point de vue de la fragilité. En outre, il n'est pas possible d'obtenir un taux de remplissage constant, de telle sorte que la température d'explosion est très variable. De

toute manière, l'incertitude sur le temps origine est toujours inférieure à la durée de mise en température du réacteur, et dans certains cas favorables, elle est même pratiquement nulle, l'explosion de la sphère ayant eu lieu au voisinage de l'isotherme.

Quand la température croît, la densité optique du mélange à 591 nm augmente également. La réaction (H_2 + Br_2) tend au contraire à abaisser celle-ci, puisqu'elle consomme du brome. Or, nous devons connaître avec précision la densité optique initiale, cette quantité intervenant dans le calcul du degré d'évolution. Nous sommes, par conséquent, dans l'obligation d'opérer dans un domaine de température où la réaction n'est pas trop rapide, de manière à pouvoir mesurer convenablement $d_{(o)}$. Ceci explique que nous n'ayons pas réalisé d'expérience au-dessus de 566° K. Au-delà, en effet, nous ne pouvons plus déterminer $d_{(o)}$, mais seulement l'extrapoler à partir des données de la cinétique, ce qui constitue, évidemment, une source importante d'erreur. Aux températures inférieures à 566° K, la densité optique conserve, en début d'expérience, une valeur constante pendant un laps de temps appréciable, autorisant ainsi une mesure précise.

Pendant le déroulement de la cinétique, nous changeons le filtre gris placé sur le faisceau de tarage, de façon à rester constamment dans le domaine (0/0,5) de densité optique. Pour une même expérience, le nombre de filtres utilisés est au maximum de trois. Avant chaque mesure, on vérifie le 100 % de transmission et le zéro de densité optique sur le faisceau de référence ; puis, on envoie la lumière sur le réacteur, et on enregistre la valeur instantanée de la densité optique et de la transmission. Cette opération a été rendue entièrement automatique, le cycle de mesures décrit ci-dessus étant déclenché, à des intervalles de temps fixes, par un moteur synchrone. L'opérateur n'intervient donc qu'au niveau du dépouillement des résultats, les risques d'erreur étant ainsi, pour leur majorité, imputables à l'appareillage.

En fin d'expérience se pose le problème de la mesure de $d_{(\infty)}$. Pour être sûr d'observer, effectivement, la densité optique correspondant à l'équilibre, nous avons procédé à un chauffage complémentaire aux environs de 600° K pendant douze heures, puis ramené la température à sa valeur initiale, avant d'effectuer cette détermination.

3 . Dosage

Comme nous ne connaissons pas la quantité de brome contenue dans le réacteur, nous effectuons *a posteriori* un dosage chimique de Br_2 et d'HBr. Dans ce but, le réacteur est ouvert dans une solution d'iodure de potassium ; HBr et Br_2 se dissolvent dans le liquide qui monte à l'intérieur de la cellule. Celle-ci est ensuite vidée, et rincée avec la solution d'IK. Le milieu étant acidifié par HBr, on titre directement l'iode libéré par le brome résiduel (dans l'hypothèse où $[Br_2]_o > [H_2]_o$) avec une solution de thiosulfate de sodium étalon. La solution est ensuite neutralisée à l'aide de baryte de titre connu, ce qui fournit le nombre de moles de gaz bromhydrique formées. Ceci nous permet de connaître :

- le nombre de moles d'HBr : N_{HBr}
- le nombre de moles de Br_2 : $N_{Br_2} = \frac{1}{2} N_{HBr} + N_{Br_2 résiduel}$

D'autre part, nous mesurons le volume du réacteur en pesant celui-ci, tout d'abord rempli d'eau, puis sec. Nous pouvons alors calculer :

- la pression de brome P_{Br_2} à partir de N_{Br_2}
- le nombre de moles d'hydrogène N_{H_2} à partir de la pression P_{H_2} de remplissage

Dans le cas où l'hydrogène est stoechiométriquement en défaut par rapport au brome, nous devons vérifier la relation :

$$N_{H_2} = \frac{1}{2} N_{HBr}$$

C'est ce que nous avons effectivement observé, à la précision des mesures près, bien sûr.

Pour chaque expérience nous avons effectué un calcul d'erreur complet, tenant compte de tous les paramètres intervenant dans le calcul des quantités a et b. Nous estimons que l'incertitude sur P_{H_2} est inférieure à ± 0,4 %, P_{Br_2} étant connu à ± 1 %.

IV) RESULTATS

1). Présentation

Comme nous l'avons signalé, BODENSTEIN et LIND n'ont pas, dans les expériences qu'ils ont réalisées, fait varier les proportions d'hydrogène et de brome de façon systématique. C'est donc sur ce point que notre effort a porté principalement. Nous avons fait varier le paramètre λ de manière aussi large que possible, en opérant avec un excès, soit de brome, soit d'hydrogène. Le domaine de température exploré s'étend de 508° K à 566° K, ces valeurs ayant été adoptées, nous l'avons précisé, pour des raisons expérimentales. La pression dans les conditions NTP est comprise entre 0,3 et 1 atmosphère.

Nous avons effectué au total trente-trois expériences (numérotées de [1] à [33]), dont les conditions opératoires sont données dans le tableau IX (pages140,141). Les résultats bruts de chaque expérience sont présentés sous forme de tableaux donnant la variation de α au cours du temps exprimé en minutes (appendice III).

Ayant réalisé à chaque fois un grand nombre de mesures, nous avons pu exploiter nos résultats par analyse numérique, pour obtenir un renseignement supplémentaire important : la vitesse d'évolution $d\alpha/dt$. La méthode employée consiste en un lissage quadratique de la courbe $\alpha = f(t)$, utilisant comme équation représentative :

$$\alpha = a + bt^{1/2} + ct$$

Cette forme a été choisie de préférence à un polynôme en t, car l'expérience montre que la courbe d'évolution présente constamment une concavité vers l'axe des temps. Le procédé de calcul comporte deux étapes :

- Lissage en cinq points

Les coefficients a, b et c, ci-dessus, sont déterminés par un calcul de moindres carrés, à partir des données concernant les points (i - 2), (i - 1), (i), (i + 1), (i + 2). Puis on recalcule la valeur théorique du degré d'évolution au point i, à l'aide des coefficients ainsi obtenus. Cette opération est répétée, de proche en proche, pour tous les points d'une isotherme.

- Détermination de la dérivée

La courbe lissée est à nouveau paramétrée en chaque point, de la même manière que ci-dessus, et la dérivée est donnée par l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dt} = c + \frac{b}{2\sqrt{t}}$$

La première étape du calcul, c'est-à-dire le lissage préalable de la courbe expérimentale, s'est révélée nécessaire car une faible erreur sur la mesure de α se répercute notablement sur la valeur de la vitesse. Cette méthode ne fournit, bien entendu, aucune valeur de $d\alpha/dt$ pour les deux premiers et les deux derniers points d'une expérience. Les résultats concernant la vitesse sont également rassemblés dans les différents tableaux de l'appendice III (troisième colonne).

La vitesse de la réaction constitue, évidemment, une donnée très importante en elle-même, puisqu'elle permet de confronter directement la loi de vitesse, déduite d'un mécanisme quelconque, avec l'expérience. L'intégration de la relation différentielle ainsi obtenue devient inutile, et les difficultés rencontrées à cette occasion disparaissent donc. Comme nous le verrons ultérieurement, ceci s'avère extrêmement fructueux.

2 . Précision et reproductibilité

Pour pouvoir établir une comparaison valable entre théorie et expérience, il est indispensable de connaître la précision avec laquelle le degré d'évolution est déterminé. A partir de l'équation de définition de α, nous avons donc effectué un calcul d'erreur, tenant compte de l'imprécision dont sont entachées les mesures de densité optique, imprécision due à :

- la non-linéarité et la dérive du système amplificateur-enregistreur
- l'incertitude de la lecture
- l'erreur sur le coefficient d'atténuation des filtres gris

T A B L E A U I X : C O N D I T I O N S

N° de l'exp.	T (°K)	$[H_2]_o$ (mole/22,4 litres)	$[Br_2]_o$ (mole/22,4 litres)	P_T (atm)
1	507,7	0,80583	0,17782 (a)	1,828
2	508,1	0,76171	0,08826	1,581
3	"	0,76861	0,08794	1,593
4	523,7	0,13727	0,05688	0,381
5	524,2	0,07001	0,08783	0,302
6	538,8	0,05786	0,10321	0,318
7	"	0,15279	0,05939	0,418
8	"	0,07706	0,13933	0,427
9	"	0,18405	0,07872	0,517
10	"	0,28253	0,05690	0,668
11	"	0,49888	0,07967	1,141
12	"	0,49952	0,10633	1,193
13	"	0,60202	0,04291	1,274
14	550,1	0,06362	0,09878	0,327
15	"	0,13591	0,09536	0,466
16	"	0,13776	0,10326	0,484
17	"	0,14035	0,12546	0,535
18	"	0,15899	0,13211	0,574
19	"	0,25659	0,07505	0,668
20	"	0,06397	0,27248	0,677
21	"	0,41557	0,12443	1,088
22	"	0,41567	0,14283	1,125
23	"	0,41115	0,16497	1,160
24	566,0	0,05682	0,08837	0,301
25	"	0,12698	0,14846	0,571
26	"	0,16147	0,15687	0,660
27	"	0,26025	0,08855	0,723
28	"	0,25992	0,09928	0,744
29	"	0,12471	0,24573	0,768
30	"	0,26241	0,12787	0,809
31	"	0,35193	0,04702	0,827
32	"	0,35515	0,06536	0,871
33	"	0,36041	0,06520	0,882

E X P E R I M E N T A L E S

λ	CELLULE[b]	BROME[c]
0,221	A	P
0,116	A	M
0,114	C	M
0,414	A	P
0,797	A	P
0,561	B	P
0,389	A	P
0,553	B	P
0,428	B	P
0,201	A	P
0,160	A	P
0,213	A	P
0,071	A	P
0,644	A	P
0,702	A	M
0,743	B	P
0,894	A	M
0,831	A	P
0,292	B	P
0,235	B	P
0,299	C	M
0,344	B	P
0,401	C	M
0,643	A	P
0,855	B	P
0,971	B	P
0,340	A	P
0,382	C	M
0,507	B	P
0,487	C	M
0,134	A	M
0,184	A	M
0,181	A	P

(a) Valeur certainement trop faible, une bulle de gaz ayant traversé la solution d'iodure de potassium au moment de l'ouverture du réacteur.

(b) Voir dans le texte, page 131, les caractéristiques des trois cellules utilisées.

(c) La lettre P désigne le brome PROLABO RP, la lettre M le brome MERCK Suprapur (les impuretés sont données page 133).

Nous avons envisagé toutes les combinaisons possibles entre ces divers facteurs, afin de trouver, dans chaque cas, les limites inférieure et supérieure de α. Au début de la réaction, ce calcul conduit, parfois, à une limite inférieure négative et, en fin de réaction, on peut également obtenir des limites supérieures plus grandes que l'unité. Dans ce cas nous avons, bien entendu, adopté comme bornes successivement 0 et 1. On constate que l'imprécision des mesures est plus importante dans les expériences comportant un excès de brome ; ceci se conçoit aisément puisque le dénominateur de l'équation donnant α est plus petit, la densité optique variant beaucoup moins si le brome n'est pas entièrement consommé au cours de la réaction.

Cependant, le calcul ci-dessus ne tient pas compte de toutes les causes d'erreur. Tout d'abord, comme nous l'avons vu, l'origine du temps n'est connue, sauf cas particulier, qu'à quelques minutes près, bien que la méthode de remplissage du réacteur ait apporté une certaine amélioration sur ce plan. En fait, cette source d'erreur peut, le plus souvent, être négligée ; elle ne joue un rôle appréciable que pour les expériences effectuées à 566° K, et seulement dans la partie des isothermes proche de l'origine ($\alpha \leqslant 0{,}2$). Par ailleurs, la mesure de la température constitue une autre cause d'erreur, beaucoup plus importante. Compte tenu de l'effet de ce paramètre sur la vitesse de la transformation, on peut prévoir que l'incertitude de $\pm$ 0,5° C, dont nous avons fait mention, équivaut à un écart d'environ $\pm$ 5% sur le temps.

Autrement dit, chaque point d'une isotherme comporte une certaine incertitude $\Delta\alpha$ sur le degré d'évolution, calculée plus haut (l'ordre de grandeur de $\Delta\alpha$ est en moyenne de $\pm$ 0,005 quel que soit α). En outre, une incertitude Δt sur le temps de $\pm$ 5%, résultant de l'imprécision sur la détermination de la température (et non de la mesure du temps lui-même) affecte l'ensemble de l'isotherme.

Pour vérifier si cette analyse des erreurs à prendre en considération, et de leur importance, était correcte, nous avons cherché à répéter certaines expériences à plusieurs reprises. Malheureusement cette tâche était ardue, puisqu'on ne pouvait fixer *a priori* de façon sûre la quantité $[Br_2]_o$. Malgré tout, après une série de tentatives, nous avons réussi à la mener à bien deux fois. Les expériences [2] et [3] d'une part, [32] et [33] d'autre part, réunissent des

conditions très voisines, nous permettant de nous assurer de la reproductibilité effective des mesures, à la précision définie ci-dessus. D'autres manipulations, pas trop éloignées les unes des autres, confirment cette conclusion : citons les groupes [15] et [16], ou [27] et [28].

Cette étude des erreurs et de la reproductibilité des mesures se révèle, par conséquent, satisfaisante et nous permet d'entreprendre l'analyse de nos résultats présentée dans le chapitre suivant.

- Chapitre IV -

ETUDE DE NOS RESULTATS

I) ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE

Comme nous l'avons déjà souligné, la technique retenue pour le remplissage du réacteur ne permet pas de réaliser une série d'expériences à λ constant. De ce fait, l'analyse phénoménologique par comparaison des différentes courbes $\alpha = f(\log t)$ n'est pas applicable en toute rigueur à nos résultats, les transformations observées n'ayant pas lieu entre états identiques. Toutefois, certaines expériences sont suffisamment voisines, de ce point de vue, pour nous permettre de vérifier que la règle phénoménologique s'applique également avec succès. Ainsi se trouve confirmée l'observation systématique faite à ce propos au cours de l'étude des résultats de BODENSTEIN et LIND, et on peut considérer ce point comme acquis désormais.

La gamme des valeurs de λ, dont on dispose maintenant, étant beaucoup plus étendue, l'examen des différentes courbes permet de mieux se rendre compte de la manière dont change la fonction d'évolution quand varie l'écart à la stoechiométrie. Pour des valeurs de

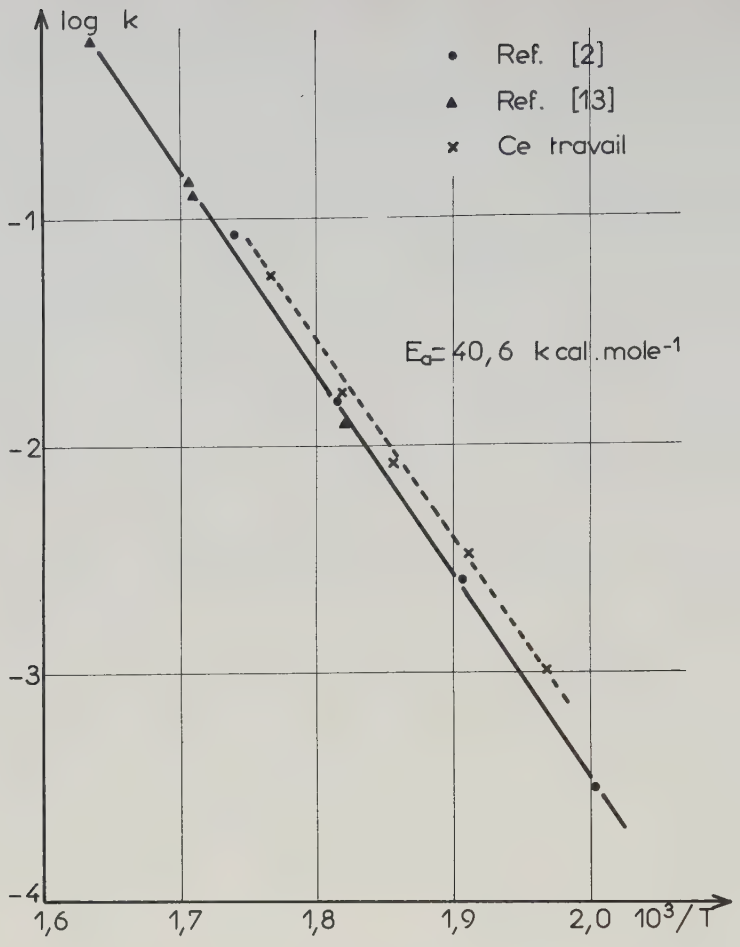


Fig. III . 10

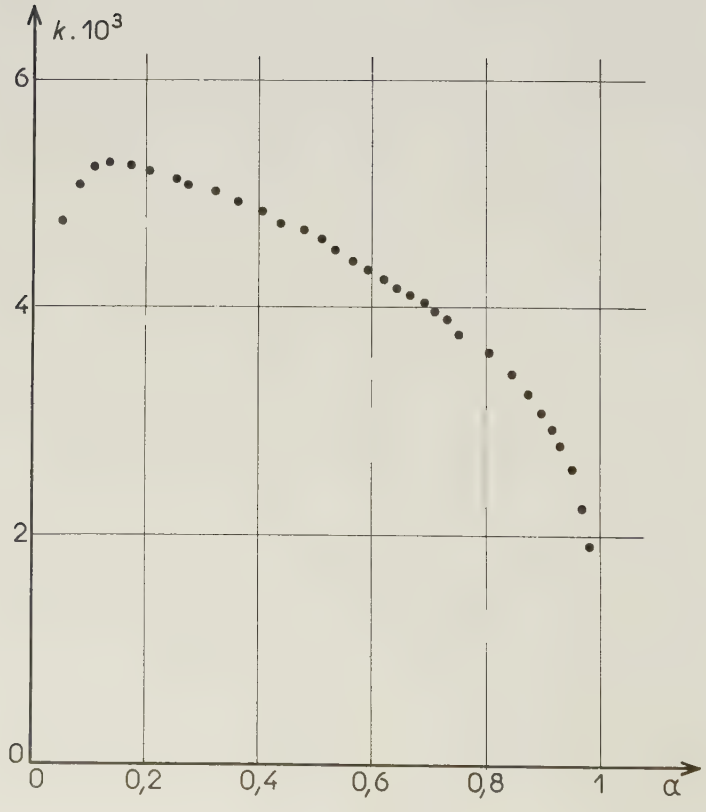


Fig III . 11

λ élevées (entre 0,7 et 1), c'est-à-dire pour des mélanges assez proches de l'équimolécularité, la courbe est très allongée sur l'axe des abscisses, et la fonction d'évolution est, dans ce domaine, sensible à toute variation du paramètre λ. Au fur et à mesure que celui-ci diminue, la courbe d'évolution $\alpha = f(\log t)$ se redresse peu à peu, et tend vers une sorte de limite, atteinte pour des valeurs de λ de l'ordre de 0,2 à 0,3. Au-delà, la fonction d'évolution ne se modifie plus. Autrement dit, quand le mélange devient nettement excédentaire en l'un des constituants, il se comporte toujours de la même façon, la proportion limite étant d'environ un facteur 4.

L'étude des résultats de BODENSTEIN et LIND avait fait apparaître que la fonction :

$$kt = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^{\lambda}}$$

serait, peut-être, susceptible de représenter l'évolution du système étudié. Malgré tout, seules deux valeurs de λ ayant été prises en considération (en gros 1 et 0,5), cette observation devait, en tout état de cause, être confirmée. Les remarques qui viennent d'être faites, laissent déjà prévoir qu'en fait cette fonction n'est pas satisfaisante, puisque, pour des valeurs faibles de λ, la forme de la courbe d'évolution ne dépend plus de ce paramètre. Cependant, pour acquérir une certitude complète à ce sujet, nous avons effectué une expérience avec un très fort excès d'hydrogène (expérience n° [13] ; $\lambda = 0,07$), nous plaçant ainsi très loin d'un mélange stoechiométrique. Si on calcule alors les valeurs successives prises par le paramètre k de l'équation ci-dessus tout au long de l'isotherme, on constate que, loin de rester constant, il diminue fortement au fur et à mesure que se déroule la réaction. Cette variation est largement significative, puisqu'elle atteint un facteur 3. Ce résultat apparaît sur la figure III-11 (page146). Par conséquent, la relation envisagée n'est pas applicable. Nous avons, bien sûr, vérifié cette conclusion sur d'autres expériences, celle-ci ayant été citée comme l'exemple le plus démonstratif. Dès lors, nous en revenons à la fonction :

$$kt = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^{m}}$$

T A B L E A U X : D E T E R M I N A T I O N

N° de l'exp.	P_T (atm)	λ	Calcul de moindres carrés	
			m	k
1	1,828	0,221	0,115	215 10^{-6}
2	1,581	0,116	0,228	444 10^{-6}
3	1,593	0,114	0,202	478 "
4	0,381	0,414	0,447	363 10^{-6}
5	0,302	0,797	0,586	180 10^{-6}
6	0,318	0,561	0,600	52 10^{-5}
7	0,418	0,389	0,416	112 "
8	0,427	0,553	0,549	65 "
9	0,517	0,428	0,432	118 "
10	0,668	0,201	0,316	254 "
11	1,141	0,160	0,343	294 "
12	1,193	0,213	0,316	252 "
13	1,274	0,071	0,320	543 "
14	0,327	0,644	0,584	111 10^{-5}
15	0,466	0,702	0,474	99 "
16	0,484	0,743	0,471	95 "
17	0,535	0,894	0,707	133 "
18	0,574	0,831	0,577	125 "
19	0,668	0,292	0,370	324 "
20	0,677	0,235	0,230	124 "
21	1,088	0,299	0,317	316 "
22	1,125	0,344	0,290	310 "
23	1,160	0,401	0,307	302 "
24	0,301	0,643	0,499	282 10^{-5}
25	0,571	0,855	0,648	374 "
26	0,660	0,971	0,755	412 "
27	0,723	0,340	0,348	862 "
28	0,744	0,382	0,436	893 "
29	0,768	0,507	0,433	393 "
30	0,809	0,487	0,426	782 "
31	0,827	0,134	0,253	174 10^{-4}
32	0,871	0,184	0,251	144 "
33	0,882	0,181	0,269	138 "

DES PARAMETRES DE LA FONCTION $kt = \frac{\alpha}{(1-\alpha)m}$

Calcul d'erreur sur α								
m			k					
....	0,14	....	.....	223	10^{-6}	.....		
....	0,25	....	.....	455	10^{-6}	.....		
....	0,25	....	.....	506	10^{-6}	.....		
0,43		0,44	353	10^{-6}		358	10^{-6}	
....	0,56	....	.....	175	10^{-6}	.....		
0,53		0,61	477	10^{-6}		524	10^{-6}	
0,38		0,42	106	10^{-5}		113	10^{-5}	
0,53		0,54	624	10^{-6}		633	10^{-6}	
0,41		0,44	115	10^{-5}		120	10^{-5}	
0,29		0,33	242	10^{-5}		258	10^{-5}	
0,33		0,36	286	10^{-5}		302	10^{-5}	
0,30		0,33	246	10^{-5}		258	10^{-5}	
0,30		0,35	531	10^{-5}		568	10^{-5}	
0,52		0,59	102	10^{-5}		112	10^{-5}	
....	0,47	....	.....	987	10^{-6}	.....		
....	0,50	....	.....	982	10^{-6}	.....		
....	0,69	....	.....	132	10^{-5}	.....		
....	0,57	....	.....	124	10^{-5}	.....		
0,35		0,40	314	10^{-5}		339	10^{-5}	
0,21		0,36	123	10^{-5}		144	10^{-5}	
....	0,32	....	.....	316	10^{-5}	.....		
....	0,30	....	.....	314	10^{-5}	.....		
....	0,32	....	.....	305	10^{-5}	.....		
0,46		0,51	267	10^{-5}		287	10^{-5}	
....	0,63	....	.....	364	10^{-5}	.....		
....	0,75	....	.....	409	10^{-5}	.....		
0,35		0,37	860	10^{-5}		893	10^{-5}	
....	0,43	....	.....	894	10^{-5}	.....		
0,41		0,46	378	10^{-5}		414	10^{-5}	
0,42		0,44	778	10^{-5}		800	10^{-5}	
....	0,27	....	.....	179	10^{-4}	.....		
....	0,28	....	.....	150	10^{-4}	.....		
....	0,30	....	.....	144	10^{-4}	.....		

que l'expérimentation développée avait, en partie, pour but d'étudier, comme nous l'avons vu à l'issue du deuxième chapitre.

Le problème qui se pose maintenant est donc double : d'une part, déterminer les paramètres k et m (ce dernier, surtout, dont les variations doivent, si possible, être rattachées aux états initiaux et finaux) et d'autre part, vérifier si la fonction ainsi établie représente convenablement les résultats expérimentaux. Dans ce but, nous avons, dans un premier temps, déterminé les valeurs de m à l'aide du calcul de moindres carrés (voir appendice I) déjà appliqué aux travaux de BODENSTEIN et LIND. Les valeurs auxquelles on aboutit ainsi, sont rassemblées dans le tableau X (quatrième colonne). Celles-ci sont toujours comprises, on peut le constater, entre 0,1 et 0,8. Aucune relation évidente entre ces valeurs et les conditions expérimentales n'apparaît au premier abord. Cependant, le calcul de moindres carrés ne donnant pas d'indication sur la validité du paramétrage envisagé, il est nécessaire de s'assurer de ce point fondamental avant toute autre chose. Pour procéder à cette vérification, nous avons recherché si une valeur commune de k pouvait être déduite de toutes les mesures d'une isotherme, compte tenu de l'imprécision sur α donnée par le calcul d'erreur décrit au chapitre III. Ceci suppose, bien entendu, un choix préalable de m. Guidé par les résultats du calcul de moindres carrés précédent, nous avons essayé successivement toute une série de valeurs, ce qui nous a permis de déterminer les bornes entre lesquelles peut varier ce paramètre. Par application de cette méthode, nous avons constaté que la moitié des expériences réalisées ne suivait pas le paramétrage proposé. Dans le tableau X (sixième et septième colonne, page 149) n'apparaît alors qu'une seule valeur de m (et de k) correspondant à la plus faible variation de k observable. Pour les autres expériences (qui sont en accord avec la fonction choisie),nous avons fait figurer les limites inférieures et supérieures des deux paramètres.

Naturellement, le désaccord ci-dessus est étroitement lié à la manière dont sont estimées les erreurs expérimentales. Cependant, nous avons procédé à une évaluation assez large de celles-ci, et les variations de k relevées ont un caractère continu mettant en jeu l'ensemble d'une expérience et non pas une ou plusieurs mesures

isolées[a]. Il ressort donc de cette analyse que la fonction d'évolution envisagée n'est pas satisfaisante, puisqu'elle est loin de représenter tous nos résultats. Elle doit, par conséquent, être écartée. Certes, il serait souhaitable de donner à cette fonction une autre expression, mais, malgré plusieurs tentatives en ce sens, nous n'avons pas, jusqu'à présent, abouti à un meilleur résultat.

II) EQUATION DE BODENSTEIN ET LIND

Après avoir confronté nos résultats à la fonction d'évolution déduite des expériences de BODENSTEIN et LIND, nous devons les analyser à l'aide de l'équation cinétique proposée par ces deux auteurs. Ceci peut être réalisé de deux manières :

- soit au niveau des formules intégrales, en utilisant les mesures brutes sur le degré d'avancement de la réaction
- soit au niveau de l'équation différentielle elle-même, quand on peut connaître la vitesse.

Bien entendu, nous avons effectué cette double comparaison entre théorie et expérience, en appliquant une méthodologie particulière dans chacun des deux cas.

1. Méthodologie

D'après les résultats antérieurs {2, 13} le paramètre m est une constante voisine de 5, au moins dans le domaine de température et de pression considéré ; le paramètre k est assimilable, pour sa part, à une constante de vitesse classique, et sa variation en fonction de la température suit convenablement la loi d'ARRHENIUS (fig. III-10, page 146). Ce sont ces conclusions que nous cherchons à vérifier.

(a) *Voir, à ce sujet, la dernière colonne des tableaux de l'appendice III.*

a) Equations intégrales

A partir des équations intégrales des pages 94-95 plusieurs types de vérification sont réalisables.

Tout d'abord, à la suite de BODENSTEIN et LIND, on peut attribuer *a priori* la valeur 5 à m, et calculer alors les valeurs prises par k tout le long d'une isotherme. Si l'équation s'applique convenablement, k est une constante. De plus, cette constante doit être commune à toutes les expériences effectuées à une même température.

Inversement, on peut fixer k et déterminer les valeurs prises par m qui, dans ce cas encore, doivent être constantes pour une isotherme donnée. Les valeurs de k que nous avons adoptées dans ce but sont rassemblées dans le tableau XI. Elles ont été déterminées à partir des résultats de nos prédécesseurs,en adoptant la meilleure droite d'ARRHENIUS (fig. III-10, page 146).

TABLEAU XI : log k

T	K
507,7° K	651 10^{-6}
508,1° K	668 10^{-6}
523,7° K	223 10^{-5}
524,2° K	234 10^{-5}
538,8° K	659 10^{-5}
550,1° K	141 10^{-4}
566,0° K	407 10^{-4}

En fait, l'étude décrite ci-dessus montre que les paramètres k et m sont étroitement liés ; choisir l'un revient à fixer, également, la valeur de l'autre. Si on ne veut pas, par conséquent, faire intervenir un choix préliminaire, il faut rechercher simultanément les valeurs de ces deux paramètres. Pour cela, il suffit de résoudre le système de deux équations formé à partir de deux points d'une même isotherme. La solution à laquelle on aboutit dépend, évidemment, des points choisis et, en réalité, on doit résoudre un

système de N équations à deux inconnues, N désignant le nombre de mesures faites sur une isotherme. Ce système ne pouvant pas avoir de solution rigoureuse, nous avons réalisé un calcul de moindres carrés exposé dans l'appendice I. Au sens du critère retenu, c'est-à-dire minimum de la somme des carrés des écarts entre points expérimentaux et loi étudiée, nous obtenons ainsi les valeurs de k et de m fluctuant le moins d'un point à l'autre de l'isotherme. Ces paramètres sont ainsi "les plus constants possibles". Cependant, le calcul suppose que les erreurs expérimentales sont distribuées de façon aléatoire par rapport à la fonction de paramétrage. On ne pourra donc retenir les valeurs fournies par ce calcul, que si cette condition se trouve effectivement remplie.

Enfin, une autre méthode consiste, toujours pour chaque isotherme, à choisir arbitrairement une valeur pour m, et à vérifier si k est bien constant à la précision des mesures près. En essayant successivement toute une série de valeurs pour m, on détermine ainsi, de proche en proche, un intervalle de confiance des valeurs de k et de m, intervalle dans lequel il y a compatibilité entre l'équation de BODENSTEIN et LIND et l'expérience. Nous avons appliqué ce test à nos résultats, en utilisant le calcul d'erreur sur α mentionné ci-dessus, et en tenant compte de l'incertitude sur la détermination des quantités a et b. Nous avons négligé, par contre, l'imprécision sur le temps et d'autres facteurs comme, par exemple, d'éventuelles variations de température[(a)].

b) Equation différentielle

L'analyse basée sur l'équation différentielle doit être conduite d'une manière différente de celle reposant sur les équations intégrales, si l'on veut obtenir des renseignements supplémentaires. Nous n'avons donc pas répété à ce niveau l'étude qui vient d'être décrite au paragraphe précédent.

Si nous considérons le groupe d'isothermes obtenues à une température donnée, les paramètres k et m ne doivent pas dépendre

(a) *Nous n'avons pas à tenir compte de l'erreur sur la mesure de la température puisque celle-ci est constante pour chaque isotherme.*

des autres conditions expérimentales, tout au moins en vertu de l'interprétation qui a été donnée de l'équation de BODENSTEIN et LIND. A partir des vitesses mesurées à une certaine température, et pour une certaine valeur du degré d'avancement, nous pouvons donc infirmer ou confirmer la validité de l'équation, après avoir préalablement fixé k et m. Cependant, ce choix étant arbitraire, nous avons procédé de telle sorte qu'il ne soit plus indispensable.

Envisageons, tout d'abord, la vitesse à l'origine V_o. D'après l'équation de BODENSTEIN et LIND, elle a pour expression :

$$V_o = \frac{k}{m} \cdot ab^{1/2}$$

En extrapolant les courbes log V = f(α) à α = 0, nous déterminons expérimentalement la valeur de V_o. Si nous portons ensuite les résultats ainsi obtenus en fonction de la quantité $(ab^{1/2})$, nous devons, en principe, obtenir une droite passant par l'origine, de pente égale à $\frac{k}{m}$. Il faut noter, cependant, qu'une relation linéaire entre V_o et $(ab^{1/2})$ peut aussi découler d'une infinité d'autres lois cinétiques, comme par exemple :

$$V = K\,[H_2][Br_2]^{1/2}$$

Le test ci-dessus ne constitue donc pas une "preuve"de la validité de l'équation de BODENSTEIN et LIND, mais signifie seulement qu'il y a, ou non, compatibilité à l'origine.

Malgré tout, nous pouvons effectuer encore une comparaison du même type, plus spécifique de l'équation de BODENSTEIN et LIND, en déterminant la valeur de la vitesse pour un degré d'avancement non nul. En effet, on peut montrer aisément que la vitesse a pour expression :

$$V_n = k\,\left(\frac{n-1}{n}\right)^{1/2} \frac{\left(a - \frac{b}{n}\right)\sqrt{b}}{m + \frac{1}{n-1}}$$

lorsque le degré d'avancement est égal à :

$$\alpha_n = \frac{1}{n} \qquad \text{si } a > b$$

ou : $$\alpha_n = \frac{b/a}{n} \qquad \text{si } a < b$$

n étant un nombre positif supérieur à 1. Dans la représentation $V_n = f(ab^{1/2} - \frac{b^{3/2}}{n})$, on doit donc obtenir, à chaque température, une droite passant par l'origine, de pente égale à :

$$\frac{k\ (\frac{n-1}{n})^{1/2}}{m + \frac{1}{n-1}}$$

Il suffit donc de relever la vitesse V_n au degré d'avancement α_n, et de construire le diagramme précédent.

2. Application

a) Equations intégrales

Dans une première étape, tout comme BODENSTEIN et LIND, nous avons attribué la valeur 5 au paramètre m, puis calculé k, pour effectuer une comparaison immédiate de nos résultats avec ceux de nos prédécesseurs. Dans le tableau XII (pages160,161) nous avons fait figurer (quatrième colonne) les valeurs moyennes de ce paramètre pour chaque isotherme. Avec des fluctuations plus ou moins importantes, k paraît *grosso modo* constant à une température donnée. En rapprochant les tableaux XI et XII, on note une différence dans les valeurs absolues. En effet, nous obtenons des grandeurs supérieures à ce que laissaient prévoir les données antérieures. La vitesse de la réaction, pressentie à travers le paramètre k, est, par conséquent, plus élevée dans notre expérimentation. Ceci apparaît également dans le diagramme d'ARRHENIUS de la figure III-10 (page146) sur lequel nous avons porté ces résultats en valeur moyenne. On obtient une droite (en pointillés) sensiblement parallèle à celle des auteurs allemands, mais décalée vers le haut.

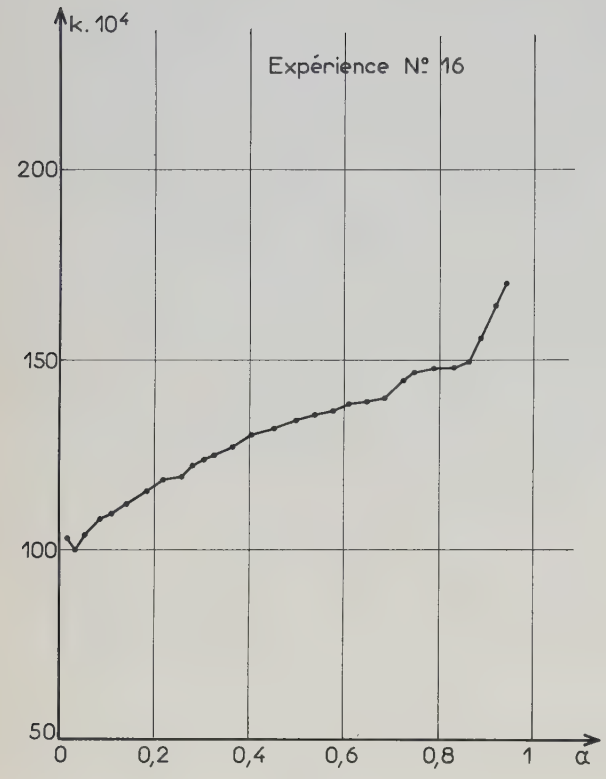


Fig. III . 12

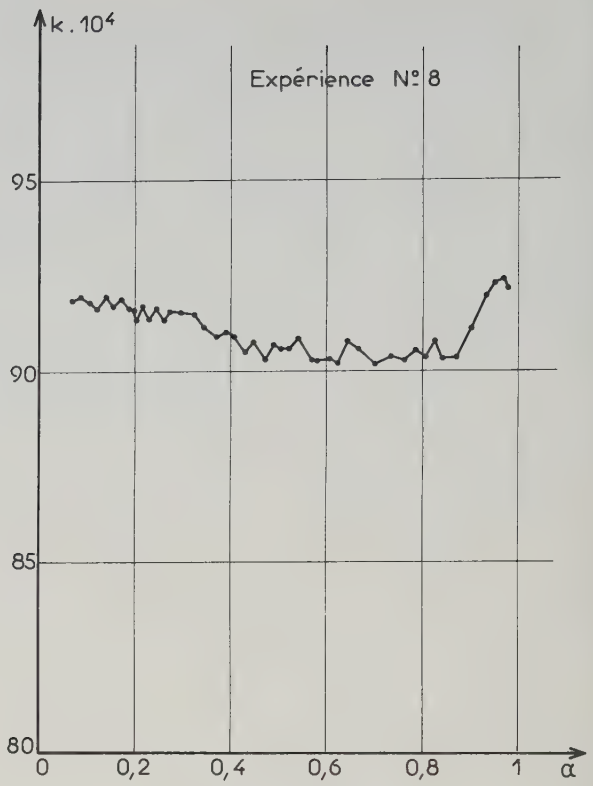


Fig. III . 13

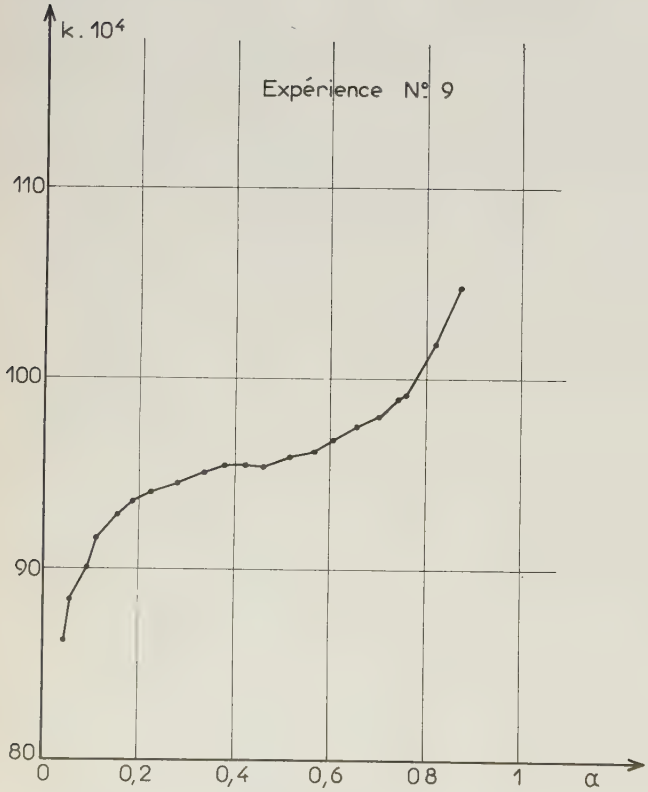


Fig. III . 14

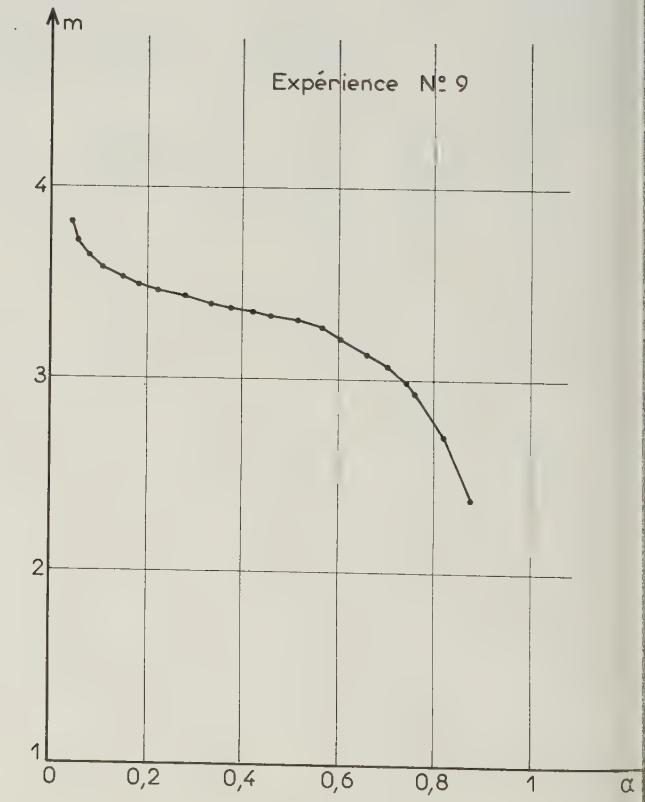


Fig. III . 15

Si, maintenant, on considère, pour chaque isotherme, les variations de k, on constate que, dans la grande majorité de nos expériences, celui-ci n'est pas constant, mais tend à augmenter régulièrement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (voir colonne k dans les tableaux de l'appendice III). Ceci est naturellement plus ou moins marqué selon les cas. Trois isothermes font exception à la remarque ci-dessus : pour [8] et [14], k est à peu près constant, alors que pour [6] il diminue lentement. Pour illustrer ces conclusions, nous avons représenté les variations de k en fonction de α pour trois expériences. Les figures III-12 (page 156) et III-14 (page 156) mettent en évidence la croissance du paramètre k pour les manipulations [16] et [9]. Sur la figure III-13 (page 156), on voit, par contre, que k peut être considéré comme constant, à la précision des mesures près, dans l'expérience [8]. L'équation de BODENSTEIN et LIND, avec la valeur de m adoptée par ces auteurs, se trouve donc numériquement en défaut, et ne représente pratiquement aucun de nos résultats. Du point de vue réactionnel, cette croissance de k signifie que le gaz bromhydrique se forme plus vite que ne le prévoit l'équation envisagée. On retrouve ainsi, au niveau de chaque isotherme, la constatation faite précédemment d'une synthèse plus rapide que prévu.

De la même manière, nous avons calculé les valeurs de m après avoir fixé celle de k à partir du tableau XI, déduit des expériences de nos prédécesseurs. Les valeurs moyennes de m sont, dans ces conditions, généralement inférieures à 5 et oscillent autour de 3 (tableau XII, cinquième colonne). Ceci n'a rien de surprenant, les deux paramètres étant liés, nous l'avons déjà signalé, et restant dans un même rapport. Pour une isotherme donnée, corrélativement à l'augmentation de k relevée à m constant, on observe maintenant une diminution régulière de m (voir colonne m dans les tableaux de l'appendice III). La figure III-15 (page156), relative à l'expérience [9] comme la figure III-14, en fournit un exemple. Les manipulations [6], [8] et [14] font également exception. En réduisant m, le dénominateur de l'équation de BODENSTEIN et LIND diminue et la vitesse calculée augmente. La décroissance progressive du paramètre m en fonction du temps traduit bien le fait que la réaction se déroule plus vite que ne le prédit l'équation de BODENSTEIN et LIND.

L'étude précédente fait ainsi apparaître un écart incontestable entre nos résultats et ceux de nos prédécesseurs. Naturellement, il serait souhaitable d'expliquer celui-ci, mais, avec plus d'un demi-siècle de retard, il est bien difficile de procéder à une comparaison étroite des deux expérimentations. Toutefois, nous pensons qu'une cause possible de la divergence observée peut résider dans la méthode de remplissage des réacteurs. BODENSTEIN et LIND manipulaient, en effet, le brome synthétisé par leurs soins à l'air libre, de telle sorte que leur milieu réactionnel contenait, sans aucun doute, des traces de gaz étrangers (H_2O, CO_2, N_2, O_2). Or, l'oxygène libre, on le sait bien aujourd'hui, est un inhibiteur, parfois très puissant, des réactions en chaîne. Il n'est donc pas interdit de supposer, tout au moins si HBr se forme effectivement par un processus de ce type, que là gît la source des différences relevées. Sur les travaux de BACH, BONHOEFFER et MOELWYN-HUGHES {13}, qui sont aussi en désaccord avec les nôtres puisqu'ils obéissent rigoureusement à l'équation de BODENSTEIN et LIND, nous n'avons pas d'indication concernant le protocole expérimental (les quantités de brome et d'hydrogène, elles-mêmes, ne sont pas rapportées), et nous ne pouvons donc pas avancer d'hypothèse.

Il nous reste, malgré tout, à vérifier si l'équation proposée par BODENSTEIN et LIND représente effectivement nos résultats, à condition de choisir convenablement k et m. Pour obtenir des paramètres aussi constants que possible, nous avons appliqué la méthode des moindres carrés (appendice I), ce qui nous a conduit aux valeurs figurant dans le tableau XII (sixième colonne pour k et septième colonne pour m). Disposant d'un nombre de points important pour chaque isotherme, nous avons cherché à vérifier si l'hypothèse fondamentale du calcul - c'est-à-dire une distribution aléatoire des erreurs par rapport à l'équation de paramétrage choisie - était remplie. Nous avons constaté que tel n'était sûrement pas le cas pour les expériences [1], [2], [3], [5], [16], [21], [22], [23] et [24], car le calcul donne des résultats très variables selon le domaine expérimental auquel on l'applique. Dans ces conditions, il n'y a pas lieu de retenir les valeurs obtenues[(a)]. La dispersion du paramètre m, calculé dans les vingt-

(a) *Nous ignorons à l'heure actuelle les raisons susceptibles d'expliquer le comportement particulier de ces neuf isothermes.*

quatre autres expériences, n'a pas de lien apparent avec les conditions expérimentales. Une augmentation de sa valeur moyenne avec la température est décelable, mais n'affecte pas toutes les isothermes. A deux reprises m devient négatif, (expériences [20] et [29], toutes deux avec excès de brome). A 539° K on relève, également des valeurs de m plus faibles pour les isothermes où le brome est en excès ([6] et [18]). Par contre, à 550° K et à 566° K, ceci ne se reproduit pas ([14] et [25])(a). On peut évidemment s'interroger sur la confiance que l'on doit accorder au type de calcul utilisé. Nous avons pris soin de nous entourer d'un maximum de précautions, tant dans la méthode (pondération des écarts), que dans la réalisation (normalisation des axes de manière à ce que toutes les sommes à calculer soient du même ordre de grandeur). Le calcul a, bien entendu, été effectué sur ordinateur (IBM 360-44 et CAE 90-80), et un test interne a permis de vérifier qu'une perte de précision n'était pas à l'origine de la dispersion observée(b). Si le calcul doit être mis en cause, c'est donc, à notre avis, au niveau du critère d'optimisation retenu. Cependant, mis à part le fait que la méthode des moindres carrés est d'utilisation à la fois courante et appréciée, nous verrons plus loin que le résultat n'est pas dépourvu de sens pour toutes les expériences où nous n'avons pas relevé de difficultés d'application.

Nous avons repris le problème de la détermination simultanée des paramètres k et m sous un angle différent, en partant, cette fois, des erreurs expérimentales et en recherchant un domaine de compatibilité entre les mesures et la formule de BODENSTEIN et LIND. Physiquement, cette méthode de comparaison est la plus satisfaisante, si on peut réaliser une évaluation convenable des erreurs. Là réside, bien entendu, toute la difficulté, car il n'est pas certain qu'aucun facteur incontrôlé n'ait pas perturbé les mesures. Cependant, comme

(a) *Ces résultats ne confirment donc pas d'une manière nette le lien éventuel entre la valeur de m et le type d'élément stoechiométriquement en excès que nous avions relevé chez BODENSTEIN et LIND.*

(b) *A condition de travailler avec soixante-quatre bits, soit dix-neuf chiffres décimaux, la précision au terme ultime du calcul est de trois chiffres significatifs.*

TABLEAU XII : DETERMINATION DES PARAMETRES

N° de l'exp.	T (°K)	P_T (atm)	Choix préalable d'un paramètre		Calcul de moindres carrés	
			k (m = 5)	m (k=Cte)	k	m
1	507,7	1,828	740 10^{-6}	4,44		
2	508,1	1,581	991 10^{-6}	3,16		
3	"	1,593	1069 "	2,93		
4	523,7	0,381	332 10^{-5}	2,97	359 10^{-5}	5,48
5	524,2	0,302	339 10^{-5}	3,31		
6	538,8	0,318	822 10^{-5}	3,97	389 10^{-5}	2,24
7	"	0,418	957 "	3,19	1198 "	6,43
8	"	0,427	911 "	3,56	808 "	4,41
9	"	0,517	953 "	3,30	1555 "	8,44
10	"	0,668	1187 "	2,31	2009 "	9,09
11	"	1,141	878 "	3,51	1081 "	6,34
12	"	1,193	923 "	3,24	1591 "	9,34
13	"	1,274	970 "	3,16	1239 "	6,55
14	550,1	0,327	187 10^{-4}	3,71	228 10^{-4}	6,16
15	"	0,466	126 "	5,66	472 "	20,12
16	"	0,484	131 "	5,43		
17	"	0,535	178 "	3,82	282 10^{-4}	8,25
18	"	0,574	163 "	4,18	399 "	13,38
19	"	0,668	189 "	3,44	245 "	6,77
20	"	0,677	149 "	4,87	-11 "	-0,46
21	"	1,088	150 "	4,65		
22	"	1,125	171 "	3,95		
23	"	1,160	172 "	4,02		
24	566,0	0,301	548 10^{-4}	3,62		
25	"	0,571	539 "	3,59	109 10^{-3}	10,76
26	"	0,660	557 "	3,31	121 "	11,97
27	"	0,723	549 "	3,50	108 "	10,54
28	"	0,744	562 "	3,44	61 "	5,49
29	"	0,768	472 "	4,28	-41 "	-4,80
30	"	0,809	587 "	3,19	89 "	8,01
31	"	0,827	610 "	3,09	156 "	13,82
32	"	0,871	589 "	3,30	196 "	17,83
33	"	0,882	557 "	3,45	152 "	14,89

DE L'EQUATION DE BODENSTEIN ET LIND

Méthode des erreurs					
k				m	
.....	>133	10^{-3}	.....	.....	>10^{3} .....
.....	339	10^{-5}	.....	.....	18,5 .....
.....	440	10^{-5}	.....	.....	22,0 .....
324	10^{-5}		465	10^{-5}	5,0 7,3
118	10^{-4}		>618	10^{-3}	18,9 >10^{3}
242	10^{-5}		273	10^{-4}	1,3 17,5
101	10^{-4}		157	10^{-4}	5,3 8,7
414	10^{-5}		100	10^{-2}	2,1 589
107	10^{-4}		197	10^{-4}	5,6 10,8
164	10^{-4}		239	10^{-4}	7,3 10,9
954	10^{-5}		116	10^{-4}	5,5 6,8
133	10^{-4}		172	10^{-4}	7,7 10,1
952	10^{-5}		144	10^{-4}	4,8 7,7
109	10^{-4}		989	10^{-3}	2,8 286
.....	358	10^{-4}	.....	.....	15,0 .....
.....	408	10^{-4}	.....	.....	14,6 .....
.....	274	10^{-4}	.....	.....	8,0 .....
.....	361	10^{-4}	.....	.....	12,0 .....
196	10^{-4}		261	10^{-4}	5,2 7,2
.....	103	10^{-2}	.....	.....	342 .....
.....	341	10^{-4}	.....	.....	12,1 .....
.....	530	10^{-4}	.....	.....	17,3 .....
.....	105	10^{-3}	.....	.....	33,0 .....
655	10^{-4}		100	10^{-2}	6,0 100,5
947	10^{-4}		269	10^{-3}	9,5 27,7
.....	131	10^{-3}	.....	.....	13,0 .....
828	10^{-4}		965	10^{-4}	7,8 9,1
.....	577	10^{-3}	.....	.....	5,1 .....
.....	102	10^{-2}	.....	.....	111 .....
.....	910	10^{-4}	.....	.....	7,1 .....
.....	137	10^{-3}	.....	.....	11,9 .....
.....	150	10^{-3}	.....	.....	13,3 .....
.....	108	10^{-3}	.....	.....	10,3 .....

nous l'avons vu, nos expériences sont reproductibles à la précision estimée, ce qui restreint tout de même la portée de cette réserve. Nous avons donc appliqué à chaque isotherme la méthode décrite page153 ce qui a conduit aux résultats du tableau XII (page161, huitième et neuvième colonnes). Quand il y avait compatibilité, on a fait figurer, dans ce tableau, les limites inférieures et supérieures de k et de m. Dans le cas contraire, on a indiqué une "valeur optimale", correspondant à la plus faible variation de k observable. Il faut souligner que ce type de calcul est plus significatif pour les expériences faites en présence d'un excès d'hydrogène. En effet, deux facteurs se conjuguent pour réduire la sensibilité du test employé quand le brome est en excès :

- d'une part, les erreurs sur le degré d'évolution sont plus importantes, la variation de densité optique étant plus petite puisque tout le brome n'est pas consommé dans la réaction
- d'autre part, le terme x/(b-x) du dénominateur de l'équation change peu (x ayant pour limite a, cette quantité passe de 0 à 1, par exemple,quand $[Br_2]_o = 2\ [H_2]_o$) comparativement à une expérience où le brome est stoechiométriquement en défaut (la limite de x est alors b, de telle sorte que x/(b-x) varie de 0 à + ∞ au cours de la réaction).

L'examen du tableau XII montre que les expériences non compatibles avec l'équation de BODENSTEIN et LIND sont les plus nombreuses. L'incompatibilité semble liée aux facteurs température et pression. En effet, à 550° K et à 566° K pratiquement aucune isotherme réalisée en présence d'un excès d'hydrogène ne s'accorde avec la loi étudiée.(Certes, les expériences [19] et [27], pour lesquelles on a déterminé un intervalle de confiance assez étroit, font exception, mais, compte tenu de la manière assez large dont on a évalué les erreurs, la conclusion précédente reste cependant valable).Par ailleurs, dans les deux cas, le désaccord devient de plus en plus important, semble-t-il, quand la pression augmente.

A des températures moins élevées (524° K et 539° K) la formule de BODENSTEIN et LIND se révèle applicable à chaque isotherme ; mais, pour une température plus basse encore (508° K), l'incompatibilité resurgit, corrélativement à une augmentation de la pression.

A 539° K, on trouve une série de huit expériences compatibles, et on peut donc rechercher les valeurs de k et de m permettant de rendre compte des résultats à cette température. Comme on peut le constater sur le tableau XII, tous les intervalles de confiance ne se chevauchent pas, de telle sorte qu'il n'est pas possible de dégager des valeurs communes des paramètres pour toutes les isothermes. Cependant, on ne doit pas oublier que la méthode utilisée ici tient compte uniquement des erreurs sur le degré d'évolution, sans prendre en considération l'incertitude dont est entachée la mesure de la température. Mais, même en tenant compte de celle-ci (nous avons vu page 142 que l'écart résultant de cette erreur n'excédait pas 10 %), on ne peut pas trouver une valeur unique du paramètre k à cette température. La conclusion est, d'ailleurs, la même pour m et, par conséquent, il y a aussi désaccord entre les résultats et l'équation de BODENSTEIN et LIND à 539° K.

Un retour en arrière n'est pas inutile, nous semble-t-il, pour comparer les résultats des deux dernières méthodes d'analyse que nous venons de développer. Nous constatons alors que, pour les vingt-quatre expériences où le calcul de moindres carrés ne soulevait pas de difficulté, les valeurs des paramètres fournies par celui-ci sont, soit comprises dans l'intervalle de confiance (seule exception, l'isotherme [27], mais avec un écart faible), soit voisines de la valeur optimale déterminée par la méthode des erreurs[(a)]. Nous voyons, par conséquent, que l'emploi de la méthode des moindres carrés, avec toutes les précautions dont nous avons fait mention, est, au bout du compte, légitime. Ceci nous incite à accorder un certain crédit aux valeurs que nous avons pu calculer ainsi à partir de l'expérimentation de BODENSTEIN et LIND. Bien que nos résultats n'aient pas, nous l'avons dit, confirmé ce point, il est cependant nécessaire d'expliquer la variation systématique de m, en fonction des proportions initiales, relevée au cours de ce calcul (voir page107). Nous pensons que notre précédente remarque sur les variations très différentes du terme

(a) *Les expériences [20] et [29] sont exclues de la remarque précédente puisque nous n'avons recherché que des valeurs positives de m et de k dans le second type de calcul.*

x/(b - x) selon l'élément stoechiométriquement en excès permet d'entrevoir une raison de l'interdépendance apparente de m et de cette condition expérimentale. En effet, selon le cas, les données numériques du calcul sont nettement différentes, et une très légère erreur systématique (portant, par exemple, sur le titre d'une solution de dosage, ou sur la mesure de la pression d'hydrogène) est, peut-être, à l'origine de cette constatation.

Au terme de cette analyse, nous pouvons affirmer que les équations intégrales de BODENSTEIN et LIND ne permettent pas de représenter nos résultats expérimentaux. La réaction évolue plus rapidement que ne le prévoient celles-ci, et le désaccord semble augmenter quand on fait croître les facteurs température et pression.

b) Equation différentielle

Comme nous l'avons déjà précisé, nous n'avons pas tenté de renouveler, au niveau de l'équation différentielle, une comparaison semblable à celle qui vient d'être décrite. Compte tenu de la manière dont a été obtenue la vitesse expérimentale, nous ignorons la précision avec laquelle celle-ci est connue, de telle sorte que la méthode des erreurs n'est pas applicable à la détermination de k et de m. Il faut alors faire appel à un calcul de moindres carrés, mais les conditions nécessaires à l'application de cette méthode ne sont pas réunies. En effet, il n'y a plus d'erreurs aléatoires, par suite du processus de lissage utilisé dans le calcul de la vitesse. C'est pourquoi nous avons réalisé toute l'étude du paramétrage sous la forme intégrale. Mais, il va de soi que les conclusions obtenues de cette manière sont encore valables au niveau différentiel. Par conséquent, l'équation de BODENSTEIN et LIND ne permet pas de représenter la variation de la vitesse de la réaction au cours du temps.

La vitesse d'une réaction est tout de même une donnée expérimentale précieuse pour le cinéticien, car elle lui permet de confronter étroitement un mécanisme réactionnel plausible à la réalité physique. C'est pourquoi, il était particulièrement important d'exploiter de ce point de vue les résultats que nous avons obtenus. Aussi avons-nous développé une analyse tout à fait différente de la précédente, afin de comparer nos mesures à la loi de vitesse elle-même et non plus à une équation de paramétrage empirique. La méthode utilisée a été décrite pages 154 et 155.

Considérons, tout d'abord, les données dont nous disposons à 539° K. Nous avons représenté :

- sur la figure III-16 (page 166), le diagramme $V_o = f(ab^{1/2})$

- sur la figure III-17 (page 166), le diagramme

$$V_n = f(ab^{1/2} - \frac{b^{3/2}}{n}) \quad \text{avec } n = \frac{4}{3}$$

L'examen de ces deux figures nous montre qu'on obtient, effectivement, une représentation linéaire convenable, aussi bien pour un degré d'évolution nul (fig. III-16, page 166) que pour un degré d'évolution élevé ($\alpha = 0,75$; fig. III-17, page 166). Par conséquent, non seulement une loi du type :

$$V = K \left[H_2\right] \left[Br_2\right]^{1/2}$$

est valable à l'origine, mais encore, la forme plus élaborée que prend la loi envisagée pour α différent de zéro s'applique également. Les pentes des droites ayant respectivement pour expression :

$$p_o = \frac{k}{m} \qquad \text{(fig. III-16)}$$

$$p_n = \frac{k}{(m + 3)} \qquad \text{(fig. III-17)}$$

nous pouvons aisément calculer k et m[(a)], ce qui nous conduit à :

$$m = 6 \qquad k = 11.10^{-3}$$

La même étude se révèle plus difficile à 550° K, (fig. III-18 et III-19, page 166), car la dispersion des points est

(a) *En fait, à chaque température, nous avons, également, construit les diagrammes correspondant à n = 2 et n = 4 (soit $\alpha = 0,50$ et $\alpha = 0,25$, si l'hydrogène est en excès) et calculé k et m à partir des quatre droites obtenues, prises deux à deux. Nous avons vérifié l'absence de toute variation systématique, et adopté comme valeur la moyenne de l'ensemble de toutes ces déterminations.*

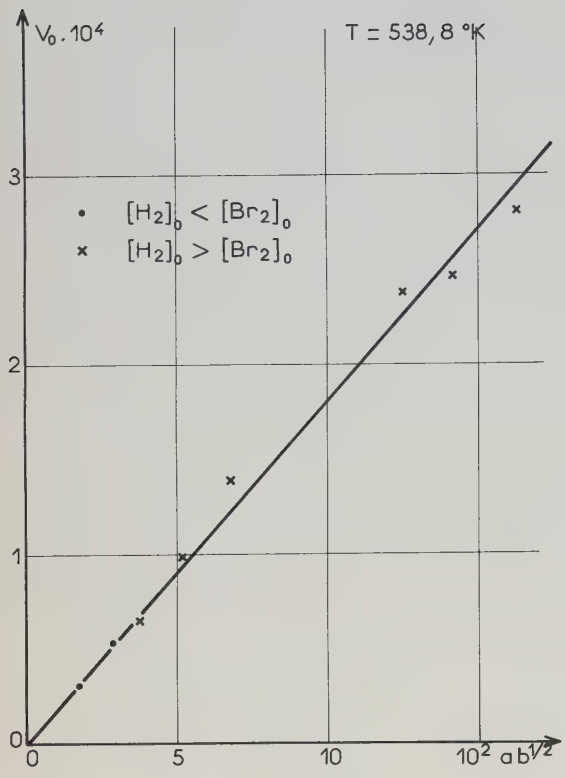


Fig. III.16

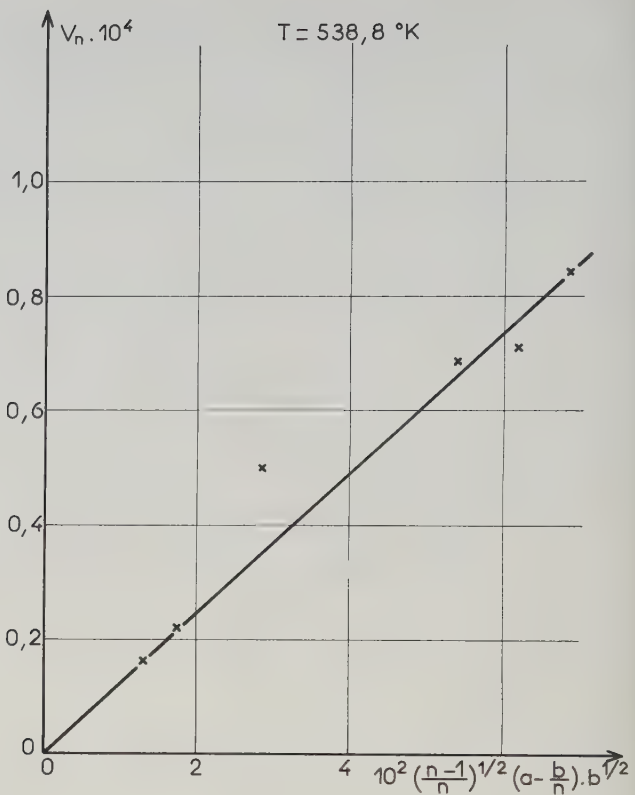


Fig. III.17

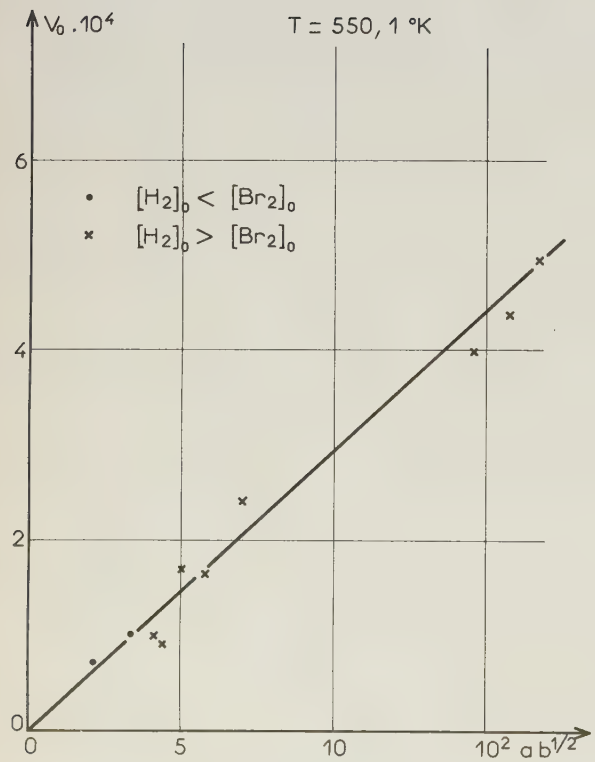


Fig. III.18

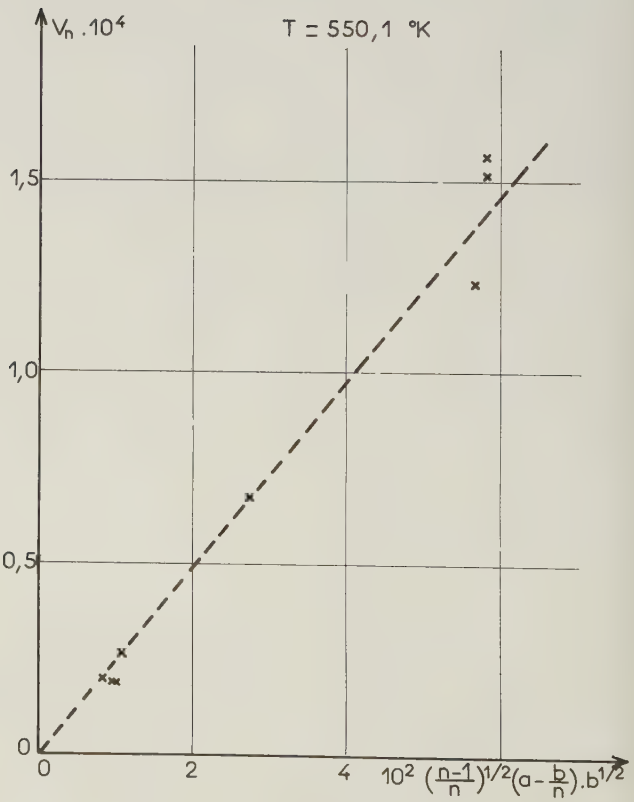


Fig. III.19

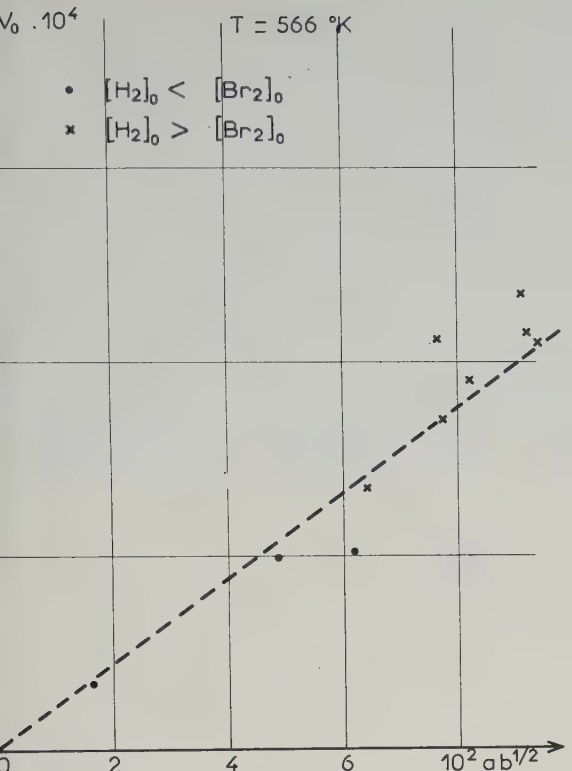


Fig. III . 20

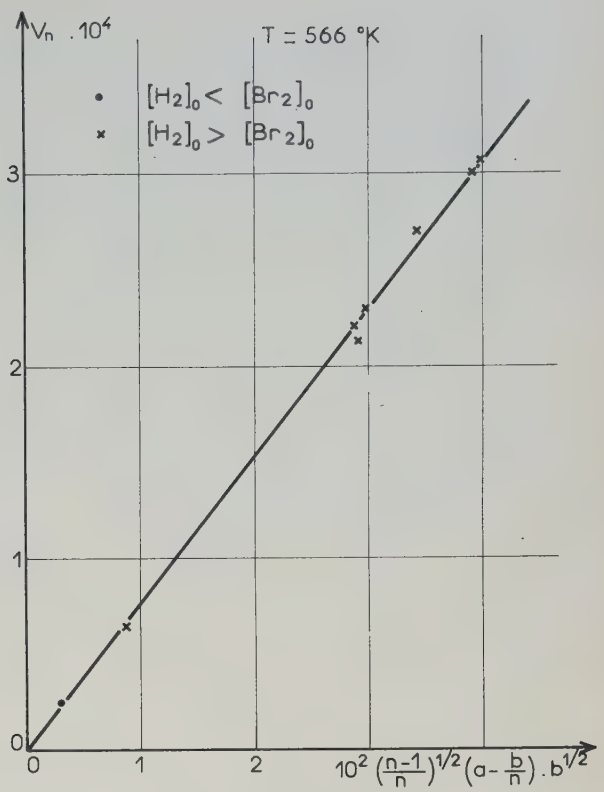


Fig. III . 21

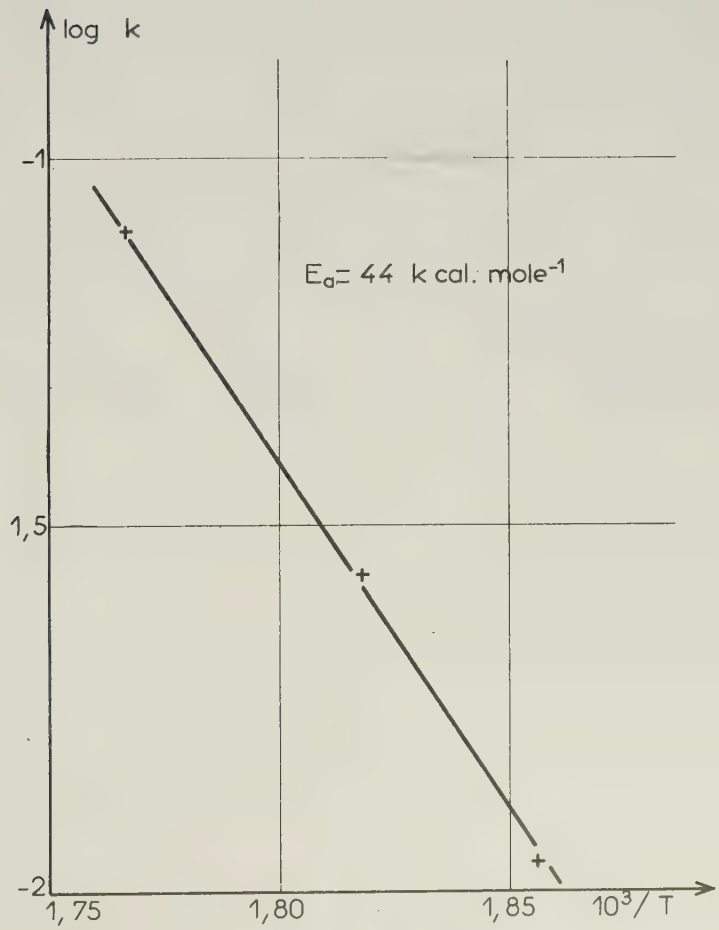


Fig. III . 22

plus grande à cette température. Cette dispersion est-elle due aux erreurs expérimentales, ou bien est-elle le signe d'un désaccord ? Il n'est pas possible d'en décider en toute rigueur, puisque la précision des mesures n'est pas connue. Malgré tout, compte tenu du fait que les points ne présentent pas de déviation systématique mais se répartissent de façon aléatoire autour d'une droite moyenne, on peut considérer, semble-t-il, que la loi de vitesse est également satisfaite à cette température. La détermination de k et de m est, évidemment, plus délicate ici, le calcul étant sensible au choix des droites. Une estimation moyenne a donné :

$$m = 9 \qquad k = 27.10^{-3}$$

En tout état de cause il ne s'agit là que d'ordres de grandeur.

A 566° K, la situation est légèrement différente. En effet, la relation linéaire entre la vitesse à l'origine V_o et la quantité $(ab^{1/2})$ ne semble pas bien vérifiée, les points tendant à s'élever au fur et à mesure que cette dernière augmente (fig. III-20, page167). Autrement dit, un certain écart paraît se manifester, et croître avec la pression. Cependant, il faut noter qu'à cette température, et surtout pour les pressions les plus fortes, la détermination de V_o est plus difficile. D'une part, l'isotherme est atteinte moins rapidement, et d'autre part, la réaction est nettement plus rapide ; ces deux faits se conjuguent pour donner à l'imprécision sur le temps origine une importance beaucoup plus grande. Par suite, l'écart observé peut être attribué à une erreur expérimentale systématique faussant l'extrapolation. Loin de l'origine, on retrouve d'ailleurs un alignement très satisfaisant des points relevés (fig. III-21, page167) démontrant à nouveau la validité de la loi de vitesse à cette température. De la même manière que précédemment, on détermine les paramètres k et m :

$$m = 7{,}5 \qquad k = 80.10^{-3}$$

L'analyse développée ci-dessus montre que nos résultats obéissent bien à la loi de vitesse :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{m + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Quelle que soit la température considérée[(a)], avec une dispersion plus ou moins importante selon les cas, on obtient effectivement, ainsi, une très bonne représentation de la vitesse mesurée expérimentalement. La précision n'est pas suffisante pour permettre une détermination exacte des paramètres k et m. Cependant, on obtient l'ordre de grandeur. Dans le domaine de température étudié, m est compris entre 6 et 9. Le paramètre k passe de 11.10^{-3} à 539° K à 80.10^{-3} à 566° K. Sa variation en fonction de la température suit la loi d'ARRHENIUS (fig. III-22, page167) , l'énergie d'activation correspondante étant de 44 kcal.mole^{-1}. Si cette énergie est proche de celle observée par BODENSTEIN et LIND (40,6 kcal.mole^{-1}), la valeur absolue de k que nous obtenons est, par contre, il faut le souligner, deux fois plus élevée que celle déterminée par nos prédécesseurs.

3. Conclusion

L'étude précédente aboutit à des conclusions contradictoires, au moins en apparence. D'un côté l'équation de paramétrage de BODENSTEIN et LIND, qui rencontre déjà certaines difficultés avec leur expérimentation, est totalement inadaptée à la représentation de nos résultats, et, de l'autre, la loi cinétique permet de rendre compte convenablement de nos mesures de vitesse. En fait, ces deux observations ne sont nullement inconciliables, car nous avons effectué deux analyses fondamentalement différentes dans leur principe :

- dans la première, nous nous sommes intéressé , isotherme par isotherme, à la fonction :

$$V = k \frac{(a - x)(b - x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b - x}} = f(x) \quad \text{pour a et b constants}$$

(au niveau intégral, il est vrai, mais ceci est sans importance pour l'argumentation présentée ici)

(a) *A 524° K et 508° K, nos expériences sont trop peu nombreuses pour permettre une comparaison significative. Ce point resterait donc à préciser.*

- dans la seconde, nous avons envisagé, à chaque température, la fonction :

$$V = k \frac{(a - x)(b - x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b - x}} = f(a, b) \qquad \text{pour } x \text{ donné}$$

c'est-à-dire pour une valeur fixe du degré d'avancement.

Les deux démarches sont donc totalement différentes : il peut très bien y avoir accord dans un cas, et désaccord dans l'autre, ce que nous avons d'ailleurs observé.

Une explication vient très vite à l'esprit, si l'on se souvient de la manière dont a été établie la loi de vitesse. Nous avons vu, en effet, que le raisonnement fait appel à l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Or si cette approximation se justifie aisément pendant un intervalle de temps assez court, il va de soi que rien ne permet d'affirmer qu'elle peut être étendue à une durée plus importante. BODENSTEIN {10} s'est d'ailleurs bien gardé de le faire. Autrement dit encore, cette approximation, valable dans un certain domaine autour de chaque point de la courbe d'évolution, ne l'est peut-être plus, quand on passe d'un point à un autre. Si tel est bien le cas, la fonction $V = f(a, b)$ à α donné peut se révéler satisfaisante (puisqu'elle fait simplement appel à un seul point de chaque courbe), sans pour autant que la fonction $V = f(\alpha)$ le soit (puisque l'approximation doit alors être étendue à toute la durée de la réaction). Dans ces conditions, on peut d'ailleurs s'attendre à ce que le désaccord relevé dans le second cas soit de plus en plus sensible quand on fait croître la vitesse de la réaction par le jeu de certains facteurs, comme la température ou, à un degré moindre, la pression. C'est bien ce que nous avons observé au cours de cette analyse.

Dans la mise au point bibliographique faite au premier chapitre, nous avions rappelé la contradiction existant, sur le plan mathématique, entre l'approximation de l'état quasi-stationnaire et les conclusions auxquelles elle conduit. Partant de l'hypothèse $\frac{d[Br]}{dt} = 0$, on arrive en effet à :

$$\frac{d[Br]}{dt} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k_1}{k_6\,[Br_2]}} \cdot \frac{d[Br_2]}{dt}$$

Pour être autocohérent, ceci impose $\frac{d[Br_2]}{dt} = 0$, et, par conséquent, le résultat n'est valable que ponctuellement. Nos expériences mettent, ainsi, physiquement en évidence (ce qui était jusqu'à présent passé inaperçu) l'importance de cette approximation, trop souvent négligée sur le plan pratique.

III) CONCLUSION

L'expérimentation qui a été réalisée sur la cinétique de la synthèse thermique du gaz bromhydrique a donc permis d'apporter une réponse aux questions soulevées par l'analyse phénoménologique des travaux de BODENSTEIN et LIND.

D'une part, nous avons vu que, si le système (H_2 + Br_2) se comportait comme un individu dans le domaine de température et de pression considéré, la fonction d'évolution découverte à partir des résultats de nos prédécesseurs n'était pas, cependant, satisfaisante. N'ayant pu trouver une expression analytique de la fonction d'évolution, nous n'avons pas été à même de poursuivre l'étude phénoménologique, en particulier en ce qui concerne les variations de la constante d'évolution k en fonction des paramètres température et pression.

D'autre part, l'application de l'équation de BODENSTEIN et LIND à nos mesures s'est révélée très intéressante. On a pu montrer, en effet, que cette équation ne représentait pas convenablement les variations de la vitesse de la réaction en fonction du temps. Autrement dit, elle ne constitue pas un paramétrage satisfaisant de chaque isotherme. Par contre, pour une valeur déterminée du degré d'avancement, elle traduit avec succès la relation existant entre vitesse et concentrations. Ce résultat fait apparaître que l'approximation de l'état quasi-stationnaire, indispensable à l'établissement théorique de la loi de vitesse, ne peut être étendue à toute la durée de la réaction ; sa portée est plus restreinte. Les limites de cette approximation se trouvent, de la sorte, nettement mises en évidence au niveau expérimental.

Voici plus de trente-cinq ans, LETORT {14} avait introduit une distinction entre "ordre en fonction du temps" et "ordre en fonction des concentrations initiales". Ce travail montre qu'un "ordre en fonction des concentrations" peut exister réellement tout au long d'une réaction, et ne pas apparaître dans une étude en fonction du temps, même dans un système aussi simple que celui envisagé ici. Le vieux problème de la détermination d'un ordre prend ainsi un relief nouveau, l'étude de l'évolution d'une réaction au cours du temps ne constituant pas, nous le voyons, la meilleure voie d'approche.

- BIBLIOGRAPHIE -

{1} M. BODENSTEIN
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 13, 56, (1894)
ibidem , 22, 1, (1897)
ibidem , 29, 295, (1899)

{2} M. BODENSTEIN et S.C. LIND
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 168, (1907)

{3} M. BODENSTEIN
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 85, 329, (1913)

{4} J.A. CHRISTIANSEN
Det Kgl. Danske Vidénskabernes Selskab, 1, 3, (1919)

{5} K.F. HERZFELD
Annalen der Physik, 59, 635, (1919)

{6} M. POLANYI
Zeitschrift für Elektrochemie, 26, 49, (1920)

{7} H. TRAMM
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 105, 356, (1923)

{8} B. LEWIS et E.K. RIDEAL
Journal of the American Chemical Society, 48, 2553, (1926)

{9} M. BODENSTEIN et W. JOST
Journal of the American Chemical Society, 49, 1416, (1927)

{10} M. BODENSTEIN
Annalen der Physik, 82, 836, (1927)

{11} A. SKRABAL
Annalen der Physik, 82, 138, (1927)

{12} A.R. GORDON et C. BARNES
Journal of Chemical Physics, 1, 692, (1933)

{13} F. BACH, K.F. BONHOEFFER et E.A. MOELWYN-HUGHES
Zeitschrift für Physikalische Chemie, B27, 71, (1934)

{14} M. LETORT
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Paris, 199, 351, (1934)

{15} F.A. MATSEN et J.L. FRANKLIN
Journal of the American Chemical Society, 72, 3337, (1950)

{16} G. HERZBERG
"Spectra of Diatomic Molecules"- Van Nostrand CY, (1950)

{17} G. KORTÜM et W. LUCK
Zeitschrift für Naturforschung, 6a, 305, (1951)

{18} K.A. KOBE et H.R. CRAWFORD
Petroleum Refiner, 37, 125, (1958)

{19} D. BRITTON et R.M. COLE
Journal of Physical Chemistry, 65, 1302, (1961)

{20} M. LETORT
Journal de Chimie Physique, 64, 1581, (1967)

{21} U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE - NBS
"Selected values of Chemical Thermodynamic Properties"
Technical note 270-3, (1968)

{22} J.H. SULLIVAN
Journal of Chemical Physics, 49, 1155, (1968)

C O N C L U S I O N

"Je pris le temps, je le mis cul par-dessus tête, et tout s'éclaira."

JEAN-PAUL SARTRE
"Les Mots"

Les conclusions qui se dégagent de ce travail sont assez variées, et se situent à trois niveaux distincts que nous allons exposer successivement et séparément.

Tout d'abord, l'étude cinétique de la synthèse du gaz bromhydrique a permis de mettre en évidence la limite, sur le plan expérimental, de l'approximation de l'état quasi-stationnaire, limite qui, jusqu'à présent, restait du domaine de la spéculation mathématique. Les expériences que nous avons réalisées montrent, en effet, que la loi cinétique bien connue :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{m + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

exprime de manière satisfaisante la variation de la vitesse de la

réaction en fonction des concentrations des éléments en présence, ceci pour une valeur donnée du degré d'avancement. Par contre, cette même loi ne peut être appliquée avec succès à une isotherme complète, c'est-à-dire qu'elle ne rend pas compte de la variation de la vitesse au cours du temps.

Ce résultat confirme et prolonge les idées de LETORT sur la distinction nécessaire entre ordre en fonction des concentrations initiales et ordre en fonction du temps, puisqu'il montre qu'un ordre en fonction des concentrations (initiales ou non) peut exister sans être, pour autant, observable au cours du temps, par suite des variations (connues ou inconnues) du milieu réactionnel. Autrement dit, la recherche d'un mécanisme doit s'appuyer sur l'analyse de l'influence des concentrations et des autres paramètres expérimentaux sur la vitesse de la réaction, et non sur celle de l'influence du temps.

Bien que nos observations apportent une confirmation de la loi cinétique admise jusqu'ici, elles diffèrent cependant des résultats de BODENSTEIN et LIND sur deux points :

- tout d'abord, par l'aspect qui vient d'être évoqué, à savoir que cette loi n'est pas applicable en fonction du temps
- ensuite, par la rapidité de la synthèse qui, dans nos expériences, est plus élevée.

Une raison plausible de ces divergences réside, selon toute vraisemblance, dans la plus grande pureté des réactifs que nous avons employés.

Sur un plan un peu plus général, nous avons étudié quelques éléments d'une phénoménologie de l'évolution des systèmes qui pourrait compléter, de façon fructueuse peut-être, les conceptions actuelles de la cinétique chimique. Une phénoménologie ne se démontre pas ; elle tire sa raison d'être de ses aptitudes à décrire le réel. Nous l'avons donc appliquée à un certain nombre de cas particuliers, et souvent avec succès, là où le formalisme traditionnel avait auparavant échoué. Ce premier résultat est encourageant et incite à poursuivre l'analyse en ce sens.

Dans l'immédiat, cette phénoménologie est d'un grand intérêt pratique pour les systèmes auxquels elle s'applique, et ceci à un triple point de vue. En premier lieu, elle permet de s'assurer que toutes les variables influençant l'évolution sont maîtrisées. On sait combien ce problème est difficile à résoudre,et comment nombre de résultats trouvent là l'explication de leurs contradictions apparentes. Par ailleurs, cette phénoménologie simplifie considérablement la description de l'évolution. Il suffit, en effet, d'une courbe et d'une équation pour représenter toutes les transformations qui conduisent un système d'un état initial à un état final donnés, quelles que soient les valeurs prises par les variables conditionnant l'évolution. Enfin, elle est pour l'expérimentateur une source de prévisions efficace. Après avoir déterminé cette courbe et cette équation, celui-ci connaît, en fait, tout le devenir du système auquel il s'intéresse, dans les limites de variation des paramètres.

Est-il besoin de souligner que cette étude constitue seulement un point de départ ? Elle doit être étendue avant que des conclusions d'une plus grande portée puissent être tirées de la phénoménologie envisagée.

Quant au problème de la nature du temps mentionné dans l'introduction, il va de soi que ce travail n'avait nullement l'ambition de le résoudre, mais simplement celle d'apporter une contribution, aussi modeste fût-elle, à son énoncé et à sa solution. Le résultat auquel on a abouti en la matière est assez paradoxal. En effet, en cherchant de façon délibérée à remplacer le temps, tel qu'on le conçoit d'habitude, par une grandeur définie par l'évolution, nous avons fait apparaître (tant dans la phénoménologie précédente que dans les exemples antérieurs étudiés) un paramètre temporel efficace variant comme le logarithme du temps usuel (à quelques détails près sur les conditions aux limites). Or, s'il n'est pas surprenant de retrouver ce temps puisque, en fait, nous cherchons à découvrir ses liens avec d'autres types de temps, pour l'instant hypothétiques, il est, en revanche, tout à fait remarquable de voir que la relation obtenue est toujours logarithmique. S'il ne s'agit pas d'une coïncidence, cette observation peut avoir deux raisons :

- ou bien, la manière d'énoncer le problème introduit la relation logarithmique et il s'agit d'un artefact. Ceci paraît assez peu probable, dans la mesure où les domaines abordés sont très divers, et où aucun *a priori* mathématique n'a été formulé

- ou bien, c'est la nature profonde des systèmes étudiés et de leur comportement qui doit être mise en cause.

Dans cette seconde éventualité, il reste à déterminer, sinon le pourquoi, du moins le comment. Sans aucun doute, il y a là un thème de réflexion intéressant pour tous ceux que préoccupe la recherche des caractères ontologiques du temps.

A P P E N D I C E I

CALCULS DE MOINDRES CARRES

I) DETERMINATION DES PARAMETRES k *ET* m *DE L'EQUATION DE BODENSTEIN ET LIND*

L'équation de BODENSTEIN et LIND étant résolue par rapport au temps, c'est sur cette variable que l'on exécute le calcul des moindres carrés. Expérimentalement, t est, sans aucun doute, mesuré avec une précision bien meilleure que x (ou α), et c'est sur cette dernière grandeur que devrait porter, en toute rigueur, le calcul. La forme de l'équation ne le permet malheureusement pas mais, à condition de prendre certaines précautions, cette difficulté paraît être plutôt de principe, et ne doit pas influer sensiblement sur le résultat.

Comme nous l'avons vu, l'équation de BODENSTEIN et LIND se décompose en trois expressions, selon les valeurs respectives de a et de b. Pour alléger l'écriture, nous utilisons la forme générale :

$$k.t = A + m.B$$

avec :

$$a > b \begin{cases} A = \frac{2}{a-b}\left(\frac{b}{\sqrt{b-x}} - \sqrt{b} - a.B\right) \\ B = \frac{2}{\sqrt{a-b}} \cdot \text{Arc tg}\left[\frac{\sqrt{a-b}\,(\sqrt{b} - \sqrt{b-x})}{a-b+\sqrt{b}.\sqrt{b-x}}\right] \end{cases}$$

$$a = b \begin{cases} A = -B + \frac{2b}{3(b-x)^{3/2}} - \frac{2}{3\sqrt{b}} \\ B = \frac{2}{\sqrt{b-x}} - \frac{2}{\sqrt{b}} \end{cases}$$

$$a < b \begin{cases} A = \frac{2}{b-a} \cdot \left(\sqrt{b} - \frac{b}{\sqrt{b-x}} + \frac{a \cdot B}{2}\right) \\ B = \frac{1}{\sqrt{b-a}} \cdot \text{Log}\left[\frac{(\sqrt{b} - \sqrt{b-a})\,(\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a})}{(\sqrt{b} + \sqrt{b-a})\,(\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a})}\right] \end{cases}$$

Nous cherchons les valeurs de k et m, telles que la courbe théorique passe, au mieux, par les points expérimentaux. Dans la méthode dite des moindres carrés, on choisit comme fonction d'erreur, la somme des carrés des écarts entre valeurs mesurées et valeurs calculées, et on la rend minimale en faisant varier les paramètres que l'on ajuste. Appelons S cette somme, t_i et t_i^c les valeurs de t mesurée et calculée dans la suite des N mesures effectuées au cours d'une expérience :

$$S = \sum_i (t_i - t_i^c)^2 \qquad i \text{ variant de 1 à N}$$

Pour avoir l'extremum de S par rapport à k et m, il suffit d'écrire :

$$\frac{\partial S}{\partial k} = 0 \qquad \frac{\partial S}{\partial m} = 0$$

c'est-à-dire un système de deux équations à deux inconnues.

Avant d'aller plus avant, évaluons l'importance des divers termes de S. Supposons, par exemple, que t_i et t_i^c diffèrent l'un de l'autre de 1 %, pour deux points 1 et 2. La contribution du point 1 à la somme S est égale à :

$$s_1 = (t_1 - 1{,}01 \cdot t_1)^2 = 10^{-4} \cdot t_1^2$$

Celle du point 2 :

$$s_2 = (t_2 - 1{,}01 \cdot t_2)^2 = 10^{-4} \cdot t_2^2$$

Ainsi, le "poids" du point 2 dans S est $(t_2/t_1)^2$ fois celui du point 1. Si nous considérons deux points tels que (t_2/t_1) soit égal à 10, leurs contributions sont donc dans un rapport 100. Nous voyons que seuls les points d'abscisses les plus élevées interviennent de manière effective dans le calcul. En appliquant purement et simplement ce qui précède, nous négligeons une proportion très importante de points expérimentaux, et risquons, de ce fait, d'obtenir un résultat dépourvu de signification. Une pondération se révèle indispensable. Nous avons choisi de remplacer la somme S par celle des carrés des écarts relatifs et non plus absolus :

$$S' = \sum_i \left(\frac{t_i - t_i^c}{t_i}\right)^2$$

Dans ces conditions, en reprenant l'exemple ci-dessus :

$$s'_1 = \left(\frac{t_1 - 1{,}01 \cdot t_1}{t_1}\right)^2 = 10^{-4}$$

$$s'_2 = \left(\frac{t_2 - 1{,}01 \cdot t_2}{t_2}\right)^2 = 10^{-4}$$

Les points ont alors un poids dans S' ne dépendant pas de la valeur absolue de t_i.

En vertu de l'équation de départ :

$$t_i^c = \frac{A_i}{k} + \frac{m}{k} B_i$$

A_i et B_i étant les valeurs prises par A et B lorsque $x = x_i$, quantité d'HBr formé à l'instant t_i. Posons :

$$K = \frac{1}{k} \qquad M = \frac{m}{k}$$

$$t_i^c = K \cdot A_i + M \cdot B_i$$

$$S' = \sum_i \left(\frac{t_i - K \cdot A_i - M \cdot B_i}{t_i}\right)^2 = \sum_i \left(1 - K \cdot \frac{A_i}{t_i} - M \cdot \frac{B_i}{t_i}\right)^2$$

Annulons les dérivées partielles de S' par rapport à K et M :

$$\frac{1}{2}\frac{\partial S'}{\partial K} = K \sum_i \left(\frac{A_i}{t_i}\right)^2 + M \sum_i \frac{A_i \cdot B_i}{t_i^2} - \sum_i \frac{A_i}{t_i} = 0$$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial S'}{\partial M} = K \sum_i \frac{A_i \cdot B_i}{t_i^2} + M \sum_i \left(\frac{B_i}{t_i}\right)^2 - \sum_i \frac{B_i}{t_i} = 0$$

Avec les notations suivantes :

$$C = \sum_i \frac{A_i}{t_i} \qquad D = \sum_i \left(\frac{A_i}{t_i}\right)^2$$

$$E = \sum_i \frac{B_i}{t_i} \qquad F = \sum_i \left(\frac{B_i}{t_i}\right)^2 \qquad G = \sum_i \frac{A_i \cdot B_i}{t_i^2}$$

on aboutit au système d'équations :

$$D \cdot K + G \cdot M = C$$
$$G \cdot K + F \cdot M = E$$

nous permettant d'obtenir les valeurs de K et de M correspondant au minimum de S', soit :

$$K = \frac{F \cdot C - G \cdot E}{F \cdot D - G \cdot G} \qquad M = \frac{D \cdot E - G \cdot C}{F \cdot D - G \cdot G}$$

On en tire immédiatement les valeurs de k et m recherchées :

$$k = \frac{1}{K} = \frac{F \cdot D - G \cdot G}{F \cdot C - G \cdot E} \qquad m = k \cdot M = \frac{D \cdot E - G \cdot C}{F \cdot C - G \cdot E}$$

II) DETERMINATION DES PARAMETRES k ET m DE L'EQUATION $kt = \dfrac{\alpha}{(1-\alpha)^m}$

Comme précédemment, le calcul doit être réalisé par rapport à la variable t. En fait, compte tenu de la forme de l'équation qui fait intervenir m en exposant, il devient nécessaire de passer par les logarithmes, et de raisonner sur l'expression :

$$\text{Log } t_i^c = \text{Log } \alpha_i - m \text{ Log } (1 - \alpha_i) - q \quad \text{avec } q = \text{Log } k$$

On va donc rechercher le minimum de la fonction d'erreur :

$$S'' = \sum_i (\text{Log } t_i - \text{Log } t_i^c)^2$$

Quelle est l'importance relative des divers termes contenus dans S" ? Reprenons l'exemple du paragraphe précédent :

$$s''_1 = \left[\text{Log } t_1 - \text{Log } (1{,}01 \cdot t_1)\right]^2 = \varepsilon^2$$

avec $\varepsilon = \text{Log } 1{,}01$

$$s''_2 = \left[\text{Log } t_2 - \text{Log } (1{,}01 \cdot t_2)\right]^2 = \varepsilon^2$$

Chaque point apporte donc à la somme S" une contribution indépendante de la valeur absolue de t_i et, par conséquent, aucune pondération n'est à appliquer dans ce cas. Le calcul se développe alors très simplement :

$$\frac{1}{2}\frac{\partial S''}{\partial m} = m \sum_i \left[\text{Log } (1-\alpha_i)\right]^2 + q \sum_i \text{Log } (1-\alpha_i) - \sum_i \text{Log } \alpha_i \cdot \text{Log } (1-\alpha_i) + \sum_i \text{Log } t_i \cdot \text{Log } (1-\alpha_i) = 0$$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial S''}{\partial q} = m \sum_i \text{Log } (1-\alpha_i) + q \sum_i (1) - \sum_i \text{Log } \alpha_i + \sum_i \text{Log } t_i = 0$$

Posons :

$$P = \sum_i \text{Log } (1 - \alpha_i) \qquad Q = \sum_i [\text{Log } (1 - \alpha_i)]^2$$

$$R = \sum_i \text{Log } \alpha_i - \sum_i \text{Log } t_i$$

$$V = \sum_i \text{Log } \alpha_i \cdot \text{Log } (1 - \alpha_i) - \sum_i \text{Log } t_i \cdot \text{Log } (1 - \alpha_i)$$

en remarquant que $\sum_i (1) = N$, nombre de points utilisés dans le calcul. On aboutit ainsi au système d'équations :

$$Q \cdot m + P \cdot q = V$$
$$P \cdot m + N \cdot q = R$$

dont la solution nous donne les valeurs de m et de k :

$$m = \frac{V \cdot N - P \cdot R}{Q \cdot N - P \cdot P} \qquad k = \exp\left(\frac{Q \cdot R - P \cdot V}{Q \cdot N - P \cdot P}\right)$$

III) APPLICATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'exploitation des données expérimentales de BODENSTEIN et LIND, à l'aide des deux calculs décrits dans cet appendice, a été réalisée sans précaution supplémentaire. En effet, le domaine exploré par ces auteurs, aussi bien en α qu'en t, est limité. Mais, en ce qui concerne nos propres travaux, il n'en est pas de même, puisque nous avons réalisé de nombreuses mesures, aussi bien près de l'origine qu'au voisinage de l'équilibre. Dans ces conditions, deux difficultés surgissent :

- au début de la réaction, quand α est petit, l'imprécision relative est importante, à la fois sur le degré d'évolution (la différence $d_1 - d$ est faible devant les valeurs de d_1 et de d) et sur le temps (par suite de l'incertitude sur le temps origine)

- lorsque α approche de l'unité, les deux fonctions envisagées varient de façon très rapide, le terme kt tendant alors vers l'infini. Aussi, l'erreur commise sur α se répercute-t-elle d'une manière beaucoup plus importante sur le terme kt, et le calcul peut, de ce fait, être perturbé, compte tenu du critère adopté.

C'est pourquoi, nous avons limité l'application des deux calculs ci-dessus à l'intervalle (0,05/0,95) en α. La détermination des paramètres est ainsi effectuée dans de meilleures conditions qu'en utilisant toutes les mesures d'une isotherme.

A P P E N D I C E II

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BODENSTEIN ET LIND

Les résultats expérimentaux de BODENSTEIN et LIND sont rassemblés dans les dix-neuf tableaux ci-contre, correspondant chacun à une isotherme. Pour chaque expérience, nous avons indiqué :

- les concentrations initiales d'hydrogène et de brome exprimées en mole/22,42 litres

- la température en degrés KELVIN

- le temps exprimé en minutes (1ère colonne)

- le degré d'avancement de la réaction (2ème colonne)

- le paramètre k calculé, pour chaque mesure, à partir de l'équation intégrale de BODENSTEIN et LIND, en faisant m = 5 (3ème colonne)

- le paramètre k déduit de la fonction d'évolution :

$$kt = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^{\lambda}}$$ (4ème colonne)

$[H_2]_o$ =0.5637 $[Br_2]_o$ =0.2947 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
14.5	0.227	879	179
24.5	0.334	835	169
34.5	0.428	828	166
49.5	0.558	864	173
79.5	0.710	851	171
99.5	0.782	863	175
124.5	0.849	890	183
149.5	0.889	893	187

$[H_2]_o$ =0.2881 $[Br_2]_o$ =0.1517 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
19.5	0.212	849	123
34.5	0.347	876	126
54.5	0.471	844	121
79.5	0.603	864	123
99.5	0.686	886	127
124.5	0.753	877	126
149.5	0.802	868	126
174.5	0.854	912	135

$[H_2]_o$ =0.3103 $[Br_2]_o$ =0.5064 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
15.0	0.159	839	117
35.0	0.332	882	122
55.0	0.453	873	119
80.0	0.565	864	117
102.0	0.633	842	115
125.0	0.702	862	118
155.0	0.761	850	118
196.0	0.816	829	118

$[H_2]_o$ =0.1552 $[Br_2]_o$ =0.2554 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^5$
15.0	0.122	885	884
35.5	0.247	838	826
55.0	0.350	847	826
80.0	0.455	849	822
100.0	0.519	841	811
140.0	0.631	859	827
200.0	0.731	833	811
250.0	0.794	838	831

$[H_2]_o$ =0.5602 $[Br_2]_o$ =0.2845 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
15.0	0.228	845	174
25.0	0.353	865	176
35.0	0.458	885	179
50.0	0.576	887	178
80.0	0.726	870	175
80.0	0.727	872	175
100.0	0.791	865	175
125.0	0.858	897	185
150.0	0.869	785	162

$[H_2]_o$ =0.2956 $[Br_2]_o$ =0.1495 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
20.0	0.229	872	130
35.0	0.363	881	130
55.0	0.493	862	126
75.0	0.604	882	129
100.0	0.708	902	132
100.0	0.705	895	131
125.0	0.773	890	131
150.0	0.825	896	133
195.0	0.890	919	139

$[H_2]_o$ =0.9000 $[Br_2]_o$ =0.9000 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
25.0	0.303	870	174
50.0	0.477	875	182
75.0	0.585	878	188
110.0	0.679	875	192
165.0	0.773	911	206
250.0	0.834	879	201
400.0	0.883	823	188
600.0	0.924	920	203

$[H_2]_o$ =0.6750 $[Br_2]_o$ =0.6750 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
15.0	0.182	876	148
32.0	0.316	832	144
55.0	0.463	873	157
80.0	0.562	870	160
120.0	0.667	880	167
180.0	0.756	885	173
270.0	0.830	911	181
400.0	0.873	868	172
570.0	0.907	877	171

$[H_2]_o$ =0.4500 $[Br_2]_o$ =0.4500 T=574.5K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^4$
15.0	0.149	849	117
25.0	0.228	850	118
40.0	0.315	812	115
65.0	0.446	847	124
100.0	0.557	838	126
150.0	0.654	817	126
280.0	0.791	840	135
467.0	0.865	850	138

$[H_2]_o$ =0.2250 $[Br_2]_o$ =0.2250 T=574.3K

TEMPS	ALPHA	$k.10^3$	$k.10^4$
20.0	0.156	95	93
60.0	0.368	96	97
90.0	0.485	100	105
128.0	0.570	97	104
180.0	0.666	101	111
300.0	0.788	109	124
420.0	0.864	133	152

$[H_2]_o$ =0.5637 $[Br_2]_o$ =0.2947 T=550.7K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^5$
120.0	0.323	163	331
240.0	0.522	160	320
360.0	0.657	160	319
480.0	0.750	160	322
600.0	0.835	174	357
900.0	0.909	166	354
1200.0	0.949	169	375
1440.0	0.968	176	405

$[H_2]_o$ =0.2881 $[Br_2]_o$ =0.1517 T=550.7K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^5$
120.0	0.237	157	227
240.0	0.417	161	231
360.0	0.535	156	222
480.0	0.631	156	222
840.0	0.809	158	230
1020.0	0.862	162	240
1320.0	0.916	167	255
1680.0	0.951	173	276

$[H_2]_o$ =0.3103 $[Br_2]_o$=0.5064 T=550.7K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^5$
110.0	0.197	147	205
240.0	0.413	174	239
360.0	0.512	162	221
530.0	0.621	156	212
900.0	0.774	154	214
1080.0	0.799	140	197
1390.0	0.865	144	212
1680.0	0.917	156	250

$[H_2]_o$ =0.1552 $[Br_2]_o$=0.2554 T=550.7K

TEMPS	ALPHA	$k.10^4$	$k.10^5$
110.0	0.152	154	153
360.0	0.405	159	154
530.0	0.513	155	150
900.0	0.681	157	152
1270.0	0.783	158	156
1680.0	0.850	156	160
2170.0	0.893	149	160

$[H_2]_o$ =0.5637 $[Br_2]_o$ =0.2947 T=524.6K

TEMPS	ALPHA	$k.10^5$	$k.10^6$
150.0	0.078	263	543
300.0	0.142	250	512
600.0	0.282	275	559
900.0	0.365	255	514
1200.0	0.459	263	528
1500.0	0.545	274	548
1800.0	0.602	271	541
2700.0	0.740	276	554
3600.0	0.827	281	575

$[H_2]_o$ =0.2881 $[Br_2]_o$ =0.1517 T=524.6K

TEMPS	ALPHA	$k.10^5$	$k.10^6$
310.0	0.116	273	399
595.0	0.196	255	370
895.0	0.274	251	363
1195.0	0.359	264	380
1675.0	0.457	263	377
3600.0	0.713	267	382
4500.0	0.768	255	368

$[H_2]_o$ =0.3103 $[Br_2]_o$=0.5064 T=524.6K

TEMPS	ALPHA	$k.10^5$	$k.10^6$
583.0	0.198	278	388
900.0	0.268	260	361
1320.0	0.383	284	390
2040.0	0.474	253	345
2940.0	0.565	236	320
3960.0	0.678	251	343
6000.0	0.798	252	354

$[H_2]_o$ =0.1552 $[Br_2]_o$ =0.2554 T=524.6K

TEMPS	ALPHA	$k.10^5$	$k.10^6$
735.3	0.174	268	266
1320.0	0.262	242	238
2010.0	0.365	246	240
2940.0	0.439	219	212
4200.0	0.583	245	236
6000.0	0.694	245	237
9000.0	0.807	244	243
12000.0	0.873	243	255

$[H_2]_o$ =0.5637 $[Br_2]_o$ =0.2947 T=498.9K

TEMPS	ALPHA	$k.10^6$	$k.10^7$
840.0	0.054	322	665
1500.0	0.093	315	650
2280.0	0.138	320	656
3000.0	0.175	316	645
3720.0	0.215	322	658
4500.0	0.248	315	641
6600.0	0.348	326	659
9000.0	0.476	370	742

A P P E N D I C E III

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE CE TRAVAIL

Les résultats de notre expérimentation sont présentés de la manière suivante :

1. Dans la première partie de chaque tableau sont indiquées les mesures brutes :

- le temps exprimé en minutes (1ère colonne)
- le degré d'évolution α (2ème colonne)
- la vitesse d'évolution $\frac{d\alpha}{dt}$, multipliée par une certaine puissance de 10 (3ème colonne)

2. Dans la deuxième partie figurent les valeurs numériques des paramètres de l'équation de BODENSTEIN et LIND calculés à partir des relations intégrales :

- le paramètre k obtenu en donnant à m la valeur 5 (4ème colonne)
- le paramètre m obtenu après avoir fixé k d'après le tableau XI (voir page 152) (5ème colonne)

3. La dernière partie de chaque tableau indique enfin les valeurs du paramètre k déduit de la fonction d'évolution :

$$kt = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^m}$$

le paramètre m ayant été déterminé, au préalable, par un calcul de moindres carrés (voir appendice I, paragraphe II) (6ème colonne)

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$	$k.10^6$	m	$k.10^6$
5.0	0.001		754	4.315	288
7.0	0.002		807	4.033	308
10.0	0.003	3.101	752	4.327	287
22.7	0.007	2.444	821	3.962	313
32.7	0.010	2.174	794	4.099	302
52.7	0.014	1.969	698	4.663	265
72.7	0.017	1.900	628	5.181	239
92.7	0.021	1.797	606	5.371	230
108.9	0.023	1.749	564	5.776	214
138.9	0.028	1.691	540	6.027	204
168.9	0.033	1.669	524	6.219	198
198.9	0.038	1.670	511	6.377	193
228.9	0.043	1.682	500	6.514	188
258.9	0.048	1.701	497	6.554	187
288.9	0.053	1.726	494	6.599	185
335.2	0.060	1.769	484	6.731	181
395.2	0.071	1.834	488	6.676	182
455.2	0.082	1.905	492	6.634	183
515.2	0.093	1.978	494	6.600	183
575.2	0.105	2.053	501	6.515	184
635.2	0.117	2.125	512	6.381	187
695.2	0.131	2.193	524	6.224	191
755.2	0.143	2.255	533	6.127	193
815.2	0.157	2.303	544	5.999	196
875.2	0.172	2.332	562	5.811	201
935.2	0.185	2.343	568	5.744	203
995.2	0.200	2.338	583	5.598	207
1055.2	0.215	2.318	595	5.484	210
1115.2	0.229	2.305	604	5.398	212
1175.2	0.243	2.295	613	5.318	214
1235.2	0.258	2.286	625	5.218	216
1475.2	0.307	2.265	641	5.084	217
1535.3	0.323	2.268	655	4.969	220
1595.3	0.337	2.267	663	4.903	221
1655.3	0.350	2.261	670	4.854	222
1715.3	0.365	2.247	680	4.774	224
1775.3	0.378	2.225	687	4.720	225
1835.3	0.391	2.195	694	4.672	226
1895.5	0.405	2.159	702	4.612	227
1955.5	0.418	2.123	710	4.559	228
2015.5	0.431	2.088	716	4.518	228
2075.5	0.444	2.058	723	4.470	229
2135.5	0.456	2.032	728	4.432	229
2195.5	0.467	2.007	732	4.402	229
2255.5	0.479	1.981	738	4.366	229
2315.5	0.492	1.951	746	4.312	230
2375.5	0.504	1.918	752	4.273	230
2435.5	0.515	1.882	756	4.242	230
2495.5	0.527	1.845	763	4.197	230
2555.5	0.537	1.810	768	4.168	230
2615.5	0.548	1.781	772	4.135	230
2675.5	0.559	1.759	777	4.108	229
2735.5	0.569	1.743	782	4.073	229
2795.5	0.580	1.728	787	4.040	229
2855.5	0.590	1.708	791	4.011	229
2915.4	0.599	1.675	795	3.987	228
2975.4	0.610	1.627	802	3.940	229
3035.4	0.621	1.567	809	3.896	229
3095.4	0.631	1.502	815	3.862	229
3155.4	0.640	1.445	819	3.831	228
3215.4	0.649	1.402	823	3.807	228
3275.4	0.656	1.372	823	3.806	226
3335.4	0.663	1.351	824	3.794	225
3395.4	0.672	1.335	828	3.767	225
3455.4	0.680	1.322	833	3.735	224
3515.4	0.688	1.309	836	3.713	224
3575.4	0.696	1.295	840	3.685	223
3635.4	0.704	1.278	844	3.659	223
3695.4	0.711	1.259	847	3.634	222
3755.4	0.719	1.236	851	3.611	221
3815.4	0.726	1.215	856	3.576	221
3875.4	0.734	1.188	861	3.543	221
3995.4	0.749	1.124	872	3.468	220
4115.4	0.762	1.053	879	3.416	219
4235.4	0.775	0.975	887	3.361	217
4355.4	0.788	0.897	897	3.291	216
4475.4	0.800	0.825	906	3.227	215
4595.4	0.810	0.782	912	3.181	214
4715.4	0.820	0.701	917	3.138	212
5716.5	0.882	0.448	954	2.770	197
5776.5	0.883	0.436	951	2.781	196
7541.5	0.942	0.202	1008	2.044	173
7781.5	0.948	0.176	1030	1.831	171
8021.5	0.951	0.160	1022	1.828	168
8261.5	0.953	0.144	1014	1.824	164
8501.5	0.955	0.132	1007	1.822	161
9315.0	0.964	0.099	1002	1.659	151
9795.0	0.969	0.081	1027	1.314	148
9950.0	0.971	0.077	1035	1.202	147
10190.0	0.973	0.067	1043	1.063	145
11150.0	0.980	0.042	1081	0.410	138
11870.0	0.983	0.024	1076	0.231	132
12190.0	0.984		1077	0.111	130
13070.0	0.985		1027	0.390	122

EXPERIENCE 1

$[H_2]_o = 0.80583$

$[Br_2]_o = 0.17782$

$T = 507.7°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$
20.4	0.005	
40.4	0.011	
60.4	0.018	3.411
80.4	0.024	4.099
100.4	0.031	4.644
110.4	0.038	5.190
120.4	0.044	5.106
130.4	0.050	5.165
140.4	0.055	5.052
150.4	0.061	4.947
160.4	0.066	4.842
170.4	0.071	4.738
210.9	0.088	4.352
240.9	0.100	4.174
270.9	0.112	4.068
300.9	0.124	4.020
330.9	0.136	4.027
360.9	0.147	4.070
390.9	0.159	4.137
420.9	0.171	4.216
450.9	0.184	4.294
480.9	0.197	4.351
510.9	0.210	4.371
540.9	0.223	4.340
570.9	0.238	4.257
600.9	0.251	4.135
630.9	0.265	3.996
660.9	0.276	3.871
690.9	0.287	3.783
720.9	0.298	3.738
750.9	0.309	3.729
780.9	0.320	3.745
810.9	0.330	3.772
840.9	0.342	3.796
870.9	0.353	3.806
900.9	0.365	3.797
930.9	0.377	3.771
960.9	0.388	3.735
990.9	0.400	3.699
1020.9	0.411	3.664
1050.9	0.422	3.629
1080.9	0.432	3.589
1110.9	0.443	3.538
1140.9	0.454	3.473
1170.9	0.465	3.398
1200.9	0.475	3.319
1230.9	0.485	3.241
1260.9	0.495	3.170
1290.9	0.504	3.109
1320.9	0.513	3.061
1350.9	0.522	3.027
1380.9	0.532	3.010
1410.9	0.540	3.006
1440.9	0.549	3.016
1470.9	0.558	3.027
1500.9	0.567	3.032
1530.9	0.576	3.003
1560.9	0.586	2.954
1590.9	0.595	2.839
1620.9	0.604	2.722
1650.9	0.613	2.606
1661.5	0.616	2.571
1721.5	0.630	2.380
1781.5	0.644	2.232
1841.5	0.657	2.127
1901.5	0.670	2.053
1961.5	0.681	2.008
2021.5	0.692	1.979
2081.5	0.704	1.957
2141.5	0.715	1.932
2201.5	0.728	1.900
2261.5	0.739	1.860
2321.5	0.751	1.813
2381.5	0.763	1.757
2441.5	0.773	1.692
2501.5	0.782	1.615
2561.5	0.792	1.526
2621.5	0.802	1.426
2681.5	0.812	1.322
2741.5	0.820	1.228
2801.5	0.826	1.152
2861.5	0.832	1.094
2921.5	0.839	1.047
2981.5	0.846	0.999
3101.5	0.857	0.916
3221.5	0.867	0.833
3401.5	0.887	0.727
3521.5	0.895	0.647
3895.2	0.922	0.481
4215.2	0.941	0.356
4783.0	0.958	0.234
5420.0	0.976	0.153
6355.0	0.984	0.063
6812.0	0.987	
7408.0	0.990	

$k.10^6$	m
510	6.555
512	6.531
581	5.745
596	5.605
617	5.416
673	4.960
719	4.643
757	4.412
787	4.237
813	4.101
827	4.033
838	3.977
848	3.928
847	3.930
849	3.922
847	3.927
848	3.923
849	3.914
852	3.902
855	3.887
862	3.850
873	3.798
883	3.751
890	3.718
905	3.653
916	3.604
926	3.560
928	3.551
929	3.544
929	3.542
928	3.542
930	3.531
931	3.524
935	3.507
940	3.482
947	3.452
953	3.426
957	3.405
963	3.378
966	3.364
970	3.344
974	3.327
978	3.305
984	3.280
989	3.257
993	3.237
997	3.219
998	3.210
1001	3.196
1003	3.183
1005	3.172
1008	3.157
1010	3.143
1012	3.131
1014	3.120
1018	3.100
1023	3.078
1028	3.052
1033	3.028
1038	3.005
1042	2.984
1045	2.972
1045	2.959
1047	2.943
1048	2.928
1048	2.913
1046	2.909
1046	2.898
1047	2.880
1050	2.858
1055	2.824
1060	2.789
1067	2.747
1074	2.705
1078	2.674
1081	2.643
1089	2.596
1096	2.550
1103	2.502
1109	2.460
1106	2.451
1104	2.441
1107	2.409
1109	2.381
1111	2.332
1110	2.298
1141	2.084
1142	2.031
1183	1.663
1229	1.258
1248	0.825
1404	-0.612
1419	-1.481
1435	-1.999
1451	-2.664

$k.10^6$
261
262
297
304
315
343
366
384
400
412
419
424
428
427
426
425
424
424
424
427
431
435
437
443
447
451
450
449
448
447
447
446
447
448
450
451
452
454
454
454
455
456
457
458
458
459
458
458
458
457
457
457
457
457
457
458
459
459
460
461
461
459
457
455
453
450
448
446
445
444
444
444
444
443
442
443
443
443
442
440
437
436
434
431
426
429
425
424
424
411
423
399
390
379

EXPERIENCE 2

$[H_2]_o = 0.76171$

$[Br_2]_o = 0.08826$

T = 508.1° K

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$
10.0	0.004	
20.0	0.008	
30.0	0.012	3.684
50.0	0.019	3.919
70.0	0.027	4.104
90.0	0.034	4.190
100.0	0.041	4.199
110.0	0.044	4.236
120.0	0.048	4.268
130.0	0.052	4.306
140.0	0.056	4.362
150.0	0.061	4.455
170.0	0.070	4.704
180.0	0.074	4.879
190.0	0.079	5.045
200.0	0.083	5.199
210.0	0.089	5.316
220.0	0.094	5.407
230.0	0.101	5.441
240.0	0.107	5.435
260.0	0.116	5.355
270.0	0.123	5.296
280.0	0.128	5.244
290.0	0.133	5.194
321.7	0.150	5.053
351.7	0.165	4.966
381.7	0.180	4.914
411.7	0.193	4.889
441.7	0.206	4.884
471.7	0.223	4.882
501.7	0.239	4.862
531.7	0.251	4.811
561.7	0.266	4.726
591.7	0.281	4.613
621.7	0.298	4.483
651.7	0.310	4.351
681.7	0.322	4.231
711.7	0.334	4.130
741.7	0.348	4.043
771.7	0.359	3.969
801.7	0.371	3.908
831.7	0.382	3.863
861.7	0.394	3.830
891.7	0.405	3.806
921.7	0.417	3.786
951.7	0.428	3.761
981.7	0.439	3.726
1011.7	0.450	3.681
1041.7	0.463	3.626
1071.7	0.473	3.566
1101.7	0.484	3.503
1131.7	0.495	3.439
1161.7	0.504	3.374
1191.7	0.514	3.307
1221.7	0.525	3.242
1251.7	0.535	3.179
1281.7	0.544	3.118
1311.7	0.553	3.061
1341.7	0.562	3.005
1371.7	0.571	2.949
1401.7	0.580	2.889
1431.7	0.589	2.826
1461.7	0.598	2.759
1491.7	0.606	2.690
1521.7	0.614	2.621
1551.7	0.622	2.551
1581.7	0.630	2.484
1611.7	0.637	2.421
1641.7	0.644	2.371
1671.7	0.651	2.335
1701.7	0.658	2.318
1731.7	0.665	2.315
1761.7	0.671	2.321
1791.7	0.678	2.324
1821.7	0.685	2.316
1851.7	0.693	2.290
1881.7	0.700	2.234
1911.7	0.707	2.164
1941.7	0.714	2.096
1971.7	0.720	2.055
2001.7	0.726	2.034
2031.7	0.732	2.047
2061.7	0.737	2.055
2091.7	0.742	2.054
2112.7	0.746	2.047
2172.7	0.762	2.026
2232.7	0.775	1.977
2292.7	0.787	1.887
2352.7	0.799	1.820
2412.7	0.809	1.687
2472.7	0.819	1.570
2532.7	0.829	1.535
2592.7	0.838	1.171
2652.7	0.847	1.098
2712.7	0.855	
3387.0	0.913	

$k.10^6$	m
792	4.219
789	4.232
787	4.244
731	4.571
741	4.506
745	4.482
796	4.195
791	4.219
787	4.241
783	4.262
797	4.187
808	4.127
812	4.107
820	4.067
826	4.034
832	4.006
848	3.929
862	3.864
884	3.764
904	3.679
904	3.679
928	3.581
934	3.556
940	3.534
961	3.450
975	3.397
985	3.358
987	3.348
988	3.342
1008	3.269
1024	3.211
1023	3.212
1034	3.170
1043	3.137
1065	3.065
1064	3.062
1063	3.062
1062	3.062
1071	3.028
1070	3.026
1071	3.018
1072	3.012
1076	2.996
1075	2.993
1078	2.979
1079	2.973
1083	2.953
1085	2.944
1093	2.913
1092	2.911
1096	2.892
1100	2.874
1100	2.870
1102	2.858
1106	2.839
1109	2.825
1110	2.815
1111	2.805
1112	2.796
1114	2.784
1116	2.772
1119	2.756
1119	2.748
1120	2.739
1123	2.725
1123	2.716
1124	2.707
1123	2.702
1124	2.693
1125	2.683
1125	2.677
1124	2.670
1124	2.666
1124	2.655
1125	2.645
1131	2.617
1133	2.603
1136	2.585
1139	2.565
1141	2.550
1142	2.539
1143	2.528
1141	2.525
1142	2.516
1144	2.502
1161	2.421
1172	2.364
1184	2.301
1195	2.242
1203	2.190
1211	2.139
1221	2.078
1229	2.023
1237	1.969
1247	1.903
1276	1.447

$k.10^6$
410
408
407
377
382
383
409
406
404
401
408
414
415
418
421
424
431
438
448
458
457
468
471
473
482
487
490
490
488
496
502
500
504
506
514
512
510
508
510
508
507
505
505
503
503
501
502
501
502
500
500
500
498
497
497
497
496
494
493
492
491
491
489
488
487
486
484
482
481
480
478
476
475
473
472
472
472
471
470
470
468
467
465
463
463
465
466
466
466
465
464
464
463
462
462
436

EXPERIENCE 3

$[H_2]_o = 0.76861$

$[Br_2]_o = 0.08794$

$T = 608.1°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$
26.0	0.011	
52.0	0.021	
163.0	0.061	3.442
403.0	0.146	2.974
643.0	0.219	2.672
883.0	0.285	2.448
1123.0	0.345	2.162
1363.0	0.384	1.969
1367.0	0.386	1.964
1603.0	0.433	1.826
1843.0	0.483	1.700
2908.0	0.643	1.268
3043.0	0.663	1.212
3283.0	0.689	1.104
3817.0	0.742	0.892
3856.0	0.744	0.856
3884.0	0.747	0.841
4003.0	0.757	0.804
4243.0	0.774	0.737
4483.0	0.792	0.677
4723.0	0.809	0.620
4963.0	0.823	0.565
5203.0	0.838	0.512
5443.0	0.852	0.460
5683.0	0.862	0.410
5923.0	0.870	0.366
6163.0	0.879	0.325
6303.0	0.885	0.302
6543.0	0.893	0.256
7232.0	0.911	0.182
8113.0	0.931	0.137
12823.0	0.977	0.072
14182.0	0.989	
15702.0	0.992	

$k.10^5$	m
360	3.095
358	3.106
337	3.294
342	3.229
339	3.246
336	3.253
335	3.249
316	3.440
317	3.427
317	3.417
322	3.340
324	3.214
327	3.159
328	3.124
330	3.036
329	3.043
330	3.037
330	3.021
329	2.998
330	2.958
333	2.882
333	2.845
336	2.771
339	2.675
339	2.647
336	2.650
336	2.615
339	2.541
339	2.503
338	2.392
343	2.131
362	0.375
465	-2.925
489	-4.469

$k.10^6$
414
412
386
388
381
375
371
350
351
348
352
351
354
354
356
355
355
355
355
356
360
360
363
368
368
366
366
370
370
371
379
411
533
562

EXPERIENCE 4

$[H_2]_o = 0.13727$

$[Br_2]_o = 0.05688$

$T = 523.7°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$
17.0	0.005	
28.5	0.008	
46.0	0.011	1.882
76.0	0.017	1.861
136.0	0.027	1.835
196.0	0.038	1.825
256.0	0.050	1.790
316.0	0.060	1.757
376.0	0.071	1.722
436.0	0.081	1.686
496.0	0.092	1.647
556.0	0.102	1.605
616.0	0.111	1.560
676.0	0.120	1.514
736.0	0.130	1.469
796.0	0.139	1.432
856.0	0.147	1.401
929.0	0.157	1.371
1034.0	0.171	1.333
1169.0	0.190	1.294
1286.0	0.203	1.264
1409.0	0.219	1.231
1503.0	0.231	1.206
1649.0	0.250	1.168
1889.0	0.279	1.106
2129.0	0.306	1.049
2369.0	0.330	0.998
2609.0	0.354	0.951
2849.0	0.376	0.913
3089.0	0.398	0.876
3329.0	0.420	0.843
3569.0	0.439	0.812
3809.0	0.458	0.776
3829.0	0.459	0.767
3833.0	0.459	0.765
4049.0	0.475	0.728
4289.0	0.496	0.681
5267.0	0.563	0.552
5729.0	0.587	0.498
6697.0	0.632	0.415
7206.0	0.652	0.379
8129.0	0.684	0.333
8616.0	0.701	0.318
9369.0	0.727	0.287
10049.0	0.742	0.272
10956.0	0.767	0.248
13030.0	0.817	0.197
14374.0	0.849	0.164
14390.0	0.850	0.161
15718.0	0.867	0.133
17249.0	0.885	0.109
19659.0	0.910	0.094
20133.0	0.917	0.080
21476.0	0.929	
23022.0	0.937	

$k.10^5$	m
458	2.555
455	2.572
394	2.969
374	3.126
341	3.430
340	3.433
340	3.439
339	3.447
338	3.455
337	3.463
336	3.471
335	3.479
334	3.486
330	3.533
333	3.501
332	3.508
328	3.546
326	3.573
323	3.605
322	3.610
317	3.671
317	3.659
318	3.652
320	3.629
320	3.622
321	3.603
320	3.610
319	3.615
319	3.606
320	3.597
322	3.568
322	3.565
323	3.544
322	3.536
322	3.551
323	3.539
328	3.480
335	3.369
335	3.363
335	3.344
334	3.345
332	3.353
333	3.324
331	3.328
334	3.283
339	3.208
355	2.974
376	2.697
376	2.697
378	2.649
384	2.556
395	2.377
405	2.261
416	2.123
416	2.093

$k.10^6$
271
269
233
221
201
200
199
198
197
196
196
195
194
191
192
191
189
187
185
184
180
180
180
180
179
178
177
175
174
174
174
173
172
172
172
172
173
174
172
170
168
166
165
163
164
165
170
180
180
181
184
191
197
204
206

EXPERIENCE 5

$[H_2]_o = 0.07001$

$[Br_2]_o = 0.08783$

$T = 524.2°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$
12.0	0.008	
19.0	0.013	
23.0	0.016	6.033
53.0	0.034	5.105
83.0	0.047	4.901
113.0	0.062	4.967
143.0	0.076	4.897
173.0	0.091	4.829
203.0	0.107	4.731
233.0	0.121	4.610
238.0	0.123	4.577
263.0	0.134	4.466
293.0	0.147	4.323
323.0	0.161	4.172
353.0	0.173	4.016
383.0	0.186	3.874
413.0	0.198	3.778
443.0	0.208	3.709
473.0	0.218	3.662
503.0	0.230	3.615
899.0	0.363	3.044
923.0	0.370	2.945
953.0	0.378	2.827
983.0	0.386	2.724
1013.0	0.394	2.548
1043.0	0.401	2.444
1073.0	0.408	2.356
1103.0	0.415	2.288
1133.0	0.423	2.237
1163.0	0.429	2.206
1193.0	0.436	2.185
1223.0	0.440	2.165
1253.0	0.448	2.130
1283.0	0.455	2.080
1313.0	0.461	2.014
1343.0	0.468	1.955
1373.0	0.475	1.912
1403.0	0.479	1.881
1471.5	0.492	1.829
1531.5	0.499	1.810
1591.5	0.510	1.797
1651.5	0.522	1.780
1711.5	0.535	1.753
1771.5	0.544	1.712
1831.5	0.555	1.663
1891.5	0.566	1.612
1951.5	0.576	1.564
2011.5	0.583	1.519
2071.5	0.593	1.481
2131.5	0.602	1.453
2191.5	0.610	1.428
2251.5	0.619	1.399
2307.0	0.627	1.364
2371.5	0.635	1.319
2431.0	0.643	1.274
2491.5	0.652	1.239
2551.5	0.660	1.204
2641.5	0.672	1.156
2877.0	0.696	1.062
3757.0	0.777	0.755
3896.0	0.788	0.704
3904.0	0.789	0.685
4128.0	0.801	0.620
4361.0	0.815	0.549
4601.0	0.830	0.494
4841.0	0.841	0.436
5081.0	0.850	0.397
5321.0	0.858	0.360
5561.0	0.869	0.315
5762.0	0.877	0.330
7179.0	0.921	
8683.0	0.948	

$k.10^5$	m
1044	3.157
1098	2.998
1089	3.024
1024	3.214
906	3.634
888	3.708
877	3.751
871	3.778
887	3.707
881	3.729
881	3.732
877	3.746
874	3.758
872	3.766
870	3.772
869	3.776
869	3.778
858	3.823
850	3.862
851	3.856
852	3.840
850	3.848
848	3.857
846	3.864
844	3.870
843	3.876
838	3.902
837	3.905
836	3.907
832	3.929
831	3.929
823	3.969
823	3.967
824	3.965
820	3.981
821	3.977
822	3.972
815	4.005
813	4.016
798	4.092
795	4.108
796	4.104
800	4.079
795	4.105
797	4.094
799	4.081
799	4.082
793	4.115
793	4.112
794	4.107
792	4.116
793	4.107
794	4.104
791	4.115
791	4.116
793	4.101
796	4.083
799	4.070
792	4.102
799	4.048
802	4.032
801	4.035
792	4.084
793	4.075
796	4.057
792	4.075
782	4.133
774	4.179
777	4.154
779	4.143
790	4.059
788	4.062

$k.10^6$
670
705
699
656
579
567
559
555
564
560
559
557
554
552
550
549
548
541
535
535
530
529
527
526
525
523
520
519
519
515
515
510
510
510
508
508
508
504
503
493
491
492
494
491
492
494
493
490
490
491
490
491
491
490
490
492
494
496
494
509
513
513
510
515
522
524
521
520
528
535
589
646

EXPERIENCE 6

$[H_2]_o = 0.05786$

$[Br_2]_o = 0.10321$

$T = 538.8°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$	$k.10^5$	m	$k.10^6$
12.5	0.015		988	3.334	124
22.0	0.027		1003	3.279	125
52.0	0.063	11.263	994	3.303	124
59.0	0.071	10.382	994	3.302	124
82.0	0.095	9.870	979	3.348	121
112.0	0.125	9.608	954	3.431	118
142.0	0.151	9.387	927	3.528	114
147.0	0.156	9.365	925	3.538	114
202.0	0.207	8.874	924	3.529	113
225.0	0.228	8.646	928	3.510	113
232.0	0.235	8.564	930	3.501	113
262.0	0.261	8.277	932	3.487	113
292.0	0.285	7.981	928	3.496	112
322.0	0.309	7.709	930	3.483	112
352.0	0.332	7.482	930	3.477	112
382.0	0.355	7.337	931	3.465	111
412.0	0.376	7.283	932	3.456	111
415.0	0.377	7.282	927	3.475	111
417.0	0.379	7.247	929	3.466	111
421.0	0.381	7.209	927	3.472	111
442.0	0.399	7.044	938	3.426	112
472.0	0.420	6.744	941	3.404	112
502.0	0.440	6.456	944	3.387	112
532.0	0.460	6.190	946	3.371	112
562.0	0.477	5.950	942	3.379	111
592.0	0.496	5.737	948	3.344	111
622.0	0.513	5.541	949	3.332	111
652.0	0.528	5.349	946	3.339	111
682.0	0.544	5.152	947	3.326	111
712.0	0.561	4.950	952	3.295	111
742.0	0.576	4.749	953	3.282	111
772.0	0.591	4.563	955	3.268	111
802.0	0.605	4.405	956	3.254	111
832.0	0.617	4.271	954	3.254	110
862.0	0.629	4.150	952	3.252	110
892.0	0.641	4.033	954	3.234	110
922.0	0.653	3.909	953	3.229	110
952.0	0.666	3.774	959	3.193	110
982.0	0.678	3.618	962	3.171	111
1012.0	0.688	3.456	962	3.161	110
1042.0	0.699	3.283	962	3.149	110
1072.0	0.709	3.135	963	3.135	110
1102.0	0.718	3.011	964	3.119	110
1116.0	0.723	2.974	964	3.114	110
1171.0	0.738	2.801	963	3.099	110
1231.0	0.754	2.624	962	3.079	110
1291.0	0.770	2.430	963	3.050	110
1351.0	0.784	2.214	963	3.026	110
1411.0	0.800	2.013	974	2.947	111
1471.0	0.814	1.830	981	2.886	112
1531.0	0.826	1.735	981	2.859	111
1591.0	0.837	1.643	986	2.806	112
2508.0	0.934	0.768	1015	2.105	115
2551.0	0.939	0.729	1033	1.949	117
2611.0	0.942	0.645	1036	1.885	118
2633.0	0.945	0.598	1056	1.730	120
2855.0	0.955	0.417	1066	1.488	121
3095.0	0.962	0.294	1069	1.268	122
3335.0	0.968	0.208	1076	1.006	122
3575.0	0.975	0.166	1106	0.529	126
3815.0	0.978	0.123	1098	0.389	124
4055.0	0.981	0.083	1101	0.128	125
4295.0	0.982		1086	0.064	123
4535.0	0.984		1061	0.120	120

EXPERIENCE 7

$[H_2]_o = 0.15279$

$[Br_2]_o = 0.05939$

T = 538.8° K

TEMPS	ALPHA	V.10 4
3.0	0.003	
7.0	0.006	
12.2	0.010	7.577
22.2	0.017	7.075
32.2	0.025	6.644
42.2	0.032	6.417
52.2	0.038	6.307
62.2	0.043	6.168
72.2	0.049	6.088
82.2	0.056	6.028
92.2	0.062	5.977
102.2	0.067	5.930
132.0	0.085	5.826
162.0	0.103	5.718
192.0	0.120	5.604
222.0	0.138	5.475
252.0	0.154	5.342
282.0	0.170	5.203
312.0	0.186	5.077
332.0	0.196	5.016
336.0	0.197	5.009
342.0	0.200	4.997
345.0	0.202	4.987
354.0	0.206	4.952
362.0	0.210	4.919
372.0	0.216	4.875
402.0	0.230	4.734
432.0	0.244	4.604
462.0	0.258	4.482
492.0	0.272	4.364
522.0	0.284	4.250
552.0	0.297	4.136
582.0	0.309	4.023
612.0	0.322	3.914
642.0	0.334	3.811
672.0	0.345	3.718
702.0	0.357	3.631
732.0	0.366	3.550
762.0	0.377	3.472
792.0	0.388	3.399
822.0	0.398	3.328
852.0	0.408	3.255
882.0	0.418	3.182
912.0	0.427	3.109
942.0	0.437	3.037
972.0	0.446	2.971
1002.0	0.455	2.911
1032.0	0.463	2.858
1062.0	0.471	2.811
1092.0	0.480	2.767
1122.0	0.489	2.722
1152.0	0.496	2.672
1182.0	0.505	2.614
1212.0	0.513	2.554
1242.0	0.521	2.491
1264.3	0.526	2.446
1324.3	0.542	2.335
1384.3	0.556	2.236
1444.3	0.568	2.151
1504.3	0.581	2.070
1564.3	0.594	1.999
1624.3	0.605	1.918
1684.3	0.618	1.841
1711.8	0.622	1.800
1811.8	0.642	1.681
1951.8	0.665	1.537
1955.0	0.665	1.530
2191.8	0.700	1.341
2431.8	0.732	1.170
2671.8	0.759	1.029
2679.0	0.761	1.018
2911.8	0.784	0.901
3151.8	0.805	0.799
3391.8	0.826	0.718
3631.8	0.841	0.638
3871.8	0.856	0.567
4111.8	0.870	0.501
4351.8	0.882	0.445
4433.0	0.886	0.427
4715.8	0.900	0.372
5655.8	0.932	0.248
6279.8	0.947	0.192
7105.8	0.963	0.137
7662.8	0.969	0.100
8375.8	0.976	0.072
9030.0	0.980	0.049
9953.0	0.984	
10460.0	0.986	

k.10 5	m
1132	2.910
1132	2.911
1112	2.962
1068	3.084
1050	3.135
1040	3.165
991	3.323
957	3.440
947	3.474
954	3.450
946	3.477
919	3.582
920	3.576
918	3.580
916	3.585
920	3.571
917	3.579
919	3.571
916	3.579
916	3.580
912	3.598
911	3.599
913	3.589
912	3.593
914	3.587
917	3.573
914	3.585
917	3.572
914	3.584
916	3.572
913	3.582
916	3.571
913	3.579
915	3.568
913	3.575
912	3.581
914	3.570
909	3.589
908	3.593
910	3.581
909	3.583
909	3.584
908	3.585
905	3.598
908	3.585
908	3.584
908	3.582
905	3.591
903	3.599
904	3.595
907	3.580
903	3.597
906	3.581
905	3.585
906	3.579
904	3.588
909	3.564
910	3.557
903	3.584
903	3.581
904	3.575
903	3.576
905	3.566
902	3.579
908	3.549
907	3.547
906	3.554
902	3.562
904	3.544
904	3.537
906	3.527
906	3.523
904	3.523
908	3.498
903	3.512
904	3.504
904	3.497
904	3.492
903	3.495
911	3.450
920	3.393
923	3.368
935	3.302
924	3.341
922	3.344
905	3.414
877	3.545
867	3.596

k .10 6
845
844
829
795
781
773
735
710
702
706
700
679
678
675
672
673
669
669
666
665
661
661
662
661
661
663
659
660
657
657
654
654
651
652
649
647
647
643
641
642
640
639
638
635
636
635
634
632
630
630
631
628
629
628
628
626
628
628
623
622
622
621
621
619
623
621
620
618
620
621
623
625
627
635
636
642
649
656
657
674
723
760
829
855
911
939
969
995

EXPERIENCE 8

$[H_2]_o = 0.07706$

$[Br_2]_o = 0.13933$

$T = 538.8°$ K

TEMPS	ALPHA	V.10^4
6.0	0.002	
7.0	0.003	
8.0	0.006	12.510
10.3	0.009	12.441
16.0	0.014	12.132
20.3	0.021	12.163
30.3	0.031	11.989
40.3	0.044	11.816
50.3	0.056	11.669
60.3	0.068	11.538
70.3	0.079	11.393
80.3	0.090	11.229
90.3	0.102	11.034
100.3	0.113	10.803
110.3	0.124	10.495
120.3	0.135	10.251
130.3	0.145	10.063
140.3	0.155	10.111
150.3	0.164	10.402
154.3	0.168	10.604
155.3	0.170	10.718
158.3	0.174	10.818
162.3	0.178	10.822
164.3	0.180	10.730
167.3	0.183	10.615
170.3	0.187	10.549
174.3	0.190	10.424
184.0	0.202	10.129
215.0	0.230	9.488
245.0	0.257	9.014
275.0	0.284	8.608
305.0	0.310	8.238
335.0	0.335	7.895
365.0	0.359	7.563
395.0	0.382	7.245
425.0	0.403	6.951
455.0	0.424	6.688
485.0	0.444	6.455
515.0	0.463	6.244
545.0	0.481	6.046
575.0	0.499	5.855
605.0	0.518	5.664
635.0	0.534	5.470
665.0	0.551	5.271
695.0	0.566	5.072
725.0	0.581	4.879
755.0	0.597	4.697
785.0	0.611	4.528
815.0	0.625	4.370
845.0	0.637	4.225
875.0	0.649	4.089
905.0	0.663	3.958
935.0	0.674	3.832
965.0	0.686	3.707
995.0	0.696	3.575
1025.0	0.707	3.444
1055.0	0.718	3.318
1085.0	0.728	3.180
1115.0	0.738	3.056
1145.0	0.747	2.925
1175.0	0.755	2.848
1205.0	0.764	2.708
1235.0	0.772	2.561
1265.0	0.779	2.543
1441.4	0.824	1.673
1735.6	0.876	1.079
2564.0	0.954	
3206.0	0.974	

k.10^5	m
301	10.931
344	9.569
527	6.257
642	5.135
674	4.889
794	4.150
803	4.102
862	3.816
884	3.721
896	3.667
896	3.667
901	3.644
916	3.583
921	3.560
924	3.544
927	3.534
927	3.529
928	3.526
920	3.553
920	3.555
924	3.539
928	3.519
933	3.501
932	3.506
935	3.493
938	3.481
935	3.490
948	3.437
939	3.466
940	3.455
945	3.432
946	3.419
951	3.394
953	3.377
954	3.365
955	3.356
955	3.350
954	3.344
953	3.340
952	3.335
954	3.321
957	3.298
959	3.285
962	3.262
961	3.257
962	3.243
967	3.212
967	3.204
969	3.186
967	3.183
968	3.170
974	3.134
973	3.125
978	3.093
975	3.095
979	3.066
983	3.035
985	3.016
989	2.987
988	2.977
990	2.958
992	2.935
993	2.918
993	2.904
1017	2.702
1048	2.378
1172	0.967
1213	-0.033

$k.10^5$
40
45
69
84
88
104
105
112
115
117
116
117
119
119
119
119
119
118
118
118
119
120
119
120
120
120
121
120
119
119
119
119
119
119
118
118
118
117
117
117
117
117
117
117
117
117
117
117
117
117
117
117
117
118
118
118
118
118
118
118
121
124
140
146

EXPERIENCE 9

$[H_2]_o = 0.18405$

$[Br_2]_o = 0.07872$

$T = 538.8°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$	$k.10^4$	m	$k.10^5$
1.0	0.003		131	2.513	310
2.0	0.006		131	2.517	310
10.0	0.027	2.485	116	2.831	274
18.5	0.049	2.464	114	2.891	267
28.5	0.072	2.430	110	2.980	258
38.5	0.098	2.394	112	2.916	262
48.5	0.121	2.330	112	2.927	260
58.5	0.145	2.275	113	2.894	261
68.5	0.169	2.217	113	2.881	261
78.5	0.191	2.160	113	2.880	260
88.5	0.212	2.103	112	2.884	258
98.5	0.233	2.051	112	2.879	257
108.5	0.253	2.002	112	2.880	256
118.5	0.273	1.959	112	2.872	255
128.5	0.294	1.918	113	2.849	256
138.5	0.311	1.879	112	2.870	253
148.5	0.330	1.839	112	2.855	253
158.5	0.348	1.798	112	2.851	251
168.5	0.368	1.759	113	2.820	253
178.5	0.386	1.723	113	2.808	252
188.5	0.402	1.690	112	2.811	251
198.5	0.418	1.658	112	2.803	250
208.5	0.435	1.628	113	2.784	250
218.5	0.451	1.599	113	2.778	249
228.5	0.467	1.569	113	2.762	249
238.5	0.485	1.539	114	2.722	251
248.5	0.499	1.507	114	2.715	250
258.5	0.512	1.474	114	2.717	249
260.0	0.516	1.465	114	2.699	250
262.0	0.518	1.457	114	2.708	249
276.0	0.539	1.399	115	2.671	250
306.0	0.585	1.282	117	2.570	253
336.0	0.623	1.172	118	2.513	253
366.0	0.660	1.068	119	2.441	253
396.0	0.692	0.970	120	2.375	254
426.0	0.719	0.882	120	2.333	252
456.0	0.746	0.802	121	2.256	253
486.0	0.771	0.731	122	2.188	253
516.0	0.792	0.666	123	2.115	253
546.0	0.811	0.606	123	2.062	251
576.0	0.829	0.552	124	1.977	252
606.0	0.847	0.500	125	1.870	253
636.0	0.862	0.451	126	1.767	254
666.0	0.875	0.405	127	1.684	253
696.0	0.886	0.363	127	1.594	253
726.0	0.900	0.326	130	1.421	257
756.0	0.907	0.292	129	1.372	254
786.0	0.916	0.260	131	1.236	256
816.0	0.925	0.230	132	1.090	257
846.0	0.930	0.203	132	1.019	256
862.0	0.933	0.188	132	0.980	255
876.0	0.937	0.177	134	0.864	257
906.0	0.942	0.157	134	0.773	256
936.0	0.947	0.140	134	0.658	256
966.0	0.951	0.125	135	0.556	255
996.0	0.954	0.111	134	0.473	254
1026.0	0.957	0.097	135	0.369	253
1056.0	0.962	0.084	137	0.130	256
1086.0	0.963	0.072	135	0.142	252
1116.0	0.966	0.064	137	-0.043	253
1146.0	0.967	0.059	136	-0.053	250
1206.0	0.970	0.052	133	-0.097	244
1310.0	0.974	0.041	131	-0.275	237
1370.0	0.977	0.040	131	-0.443	235
1430.0	0.979	0.038	132	-0.679	234
1490.0	0.981	0.036	132	-0.852	232
1550.0	0.984		134	-1.261	233
1586.5	0.985		135	-1.493	234

EXPERIENCE 10

$[H_2]_o = 0.28253$

$[Br_2]_o = 0.05690$

$T = 538.8°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$
2.0	0.003	
3.0	0.007	
4.0	0.009	2.378
5.0	0.011	2.662
6.4	0.015	2.798
8.0	0.020	2.884
9.0	0.023	2.810
10.9	0.028	2.875
15.2	0.043	2.907
20.9	0.059	2.889
23.4	0.067	2.870
30.9	0.088	2.806
40.9	0.117	2.708
50.9	0.145	2.613
60.9	0.171	2.526
70.9	0.196	2.449
80.9	0.220	2.384
90.9	0.242	2.328
100.9	0.266	2.279
110.9	0.289	2.237
120.9	0.312	2.207
130.9	0.332	2.187
140.9	0.355	2.173
146.1	0.366	2.162
149.0	0.371	2.148
150.9	0.377	2.127
153.1	0.380	2.104
154.0	0.384	2.102
160.9	0.398	2.038
170.9	0.417	1.956
180.9	0.436	1.886
190.9	0.455	1.823
200.9	0.474	1.763
210.9	0.491	1.707
220.9	0.509	1.653
230.9	0.525	1.602
240.9	0.541	1.554
250.9	0.557	1.511
260.9	0.571	1.471
270.9	0.586	1.433
280.9	0.600	1.398
290.9	0.614	1.364
300.9	0.628	1.333
310.9	0.642	1.304
320.9	0.654	1.278
330.9	0.667	1.255
340.9	0.679	1.221
346.0	0.685	1.194
348.0	0.688	1.176
350.9	0.691	1.148
354.0	0.695	1.130
357.0	0.699	1.111
361.0	0.703	1.082
391.0	0.733	0.943
421.0	0.762	0.832
451.0	0.786	0.738
481.0	0.808	0.652
511.0	0.829	0.578
541.0	0.846	0.512
571.0	0.860	0.453
601.0	0.874	0.402
631.0	0.886	0.356
661.0	0.896	0.316
691.0	0.906	0.279
721.0	0.915	0.248
751.0	0.922	0.221
781.0	0.928	0.198
811.0	0.933	0.179
841.0	0.939	0.161
871.0	0.943	0.145
901.0	0.948	0.128
931.0	0.952	0.113
961.0	0.956	0.098
991.0	0.958	0.084
1021.0	0.961	0.071
1051.0	0.964	0.061
1081.0	0.965	0.052
1111.0	0.966	0.047
1141.0	0.968	0.043
1171.0	0.969	0.042
1201.0	0.970	0.042
1231.0	0.971	0.041
1261.0	0.972	0.042
1291.0	0.974	0.041
1321.0	0.975	0.038
1351.0	0.976	
1381.0	0.977	

$k.10^5$	m
493	6.684
655	5.032
653	5.045
652	5.057
659	4.998
726	4.539
715	4.607
734	4.490
807	4.077
813	4.045
837	3.928
841	3.905
855	3.837
859	3.818
857	3.820
857	3.820
854	3.830
847	3.856
848	3.846
851	3.829
852	3.821
849	3.831
855	3.799
856	3.788
854	3.800
859	3.775
857	3.781
861	3.762
862	3.751
862	3.747
863	3.737
865	3.723
867	3.707
868	3.696
870	3.681
870	3.678
871	3.663
872	3.652
873	3.643
873	3.637
874	3.626
875	3.610
878	3.590
880	3.572
881	3.560
884	3.538
886	3.517
887	3.511
888	3.501
889	3.497
889	3.491
891	3.479
890	3.479
893	3.438
900	3.374
900	3.342
903	3.294
908	3.226
912	3.167
909	3.150
911	3.093
912	3.046
911	3.013
913	2.954
916	2.889
916	2.843
912	2.825
911	2.785
914	2.720
911	2.694
915	2.608
918	2.531
919	2.469
912	2.478
907	2.474
910	2.396
903	2.413
891	2.482
880	2.545
870	2.601
862	2.649
854	2.690
848	2.722
850	2.659
846	2.667
842	2.664
841	2.649

$k.10^5$
174
231
231
230
233
256
252
259
284
286
294
295
299
300
299
298
296
293
293
293
293
291
293
293
292
294
293
294
294
294
294
294
294
294
294
293
293
293
293
293
293
293
293
293
294
294
294
295
295
295
295
295
296
295
295
297
296
296
297
298
296
296
296
295
295
296
295
293
292
291
291
291
291
288
286
286
283
279
276
272
269
266
264
264
262
260
259

EXPERIENCE 11

$[H_2]_o = 0.49888$

$[Br_2]_o = 0.07967$

$T = 538.8°$ K

TEMPS	ALPHA	V.10³
7.0	0.008	
10.0	0.018	
25.0	0.061	2.533
42.0	0.102	2.385
59.0	0.142	2.299
70.0	0.167	2.263
84.0	0.199	2.182
100.0	0.233	2.099
103.0	0.240	2.081
115.0	0.266	2.026
130.0	0.296	1.970
145.0	0.324	1.920
160.0	0.353	1.873
175.0	0.380	1.821
190.0	0.407	1.757
195.0	0.416	1.719
198.0	0.423	1.696
208.0	0.440	1.646
220.0	0.460	1.583
250.0	0.506	1.448
280.0	0.550	1.338
310.0	0.588	1.244
340.0	0.624	1.168
370.0	0.660	1.096
400.0	0.691	1.020
414.0	0.705	0.968
431.0	0.720	0.910
434.0	0.723	0.894
437.0	0.726	0.886
460.0	0.745	0.811
490.0	0.772	0.729
520.0	0.793	0.660
550.0	0.813	0.597
580.0	0.830	0.540
610.0	0.847	0.489
640.0	0.861	0.441
670.0	0.875	0.397
700.0	0.888	0.356
730.0	0.897	0.319
760.0	0.907	0.286
790.0	0.915	0.257
820.0	0.923	0.230
850.0	0.929	0.205
880.0	0.936	0.182
910.0	0.942	0.159
940.0	0.946	0.139
970.0	0.951	0.119
1000.0	0.954	0.103
1030.0	0.956	0.089
1045.0	0.958	0.084
1060.0	0.959	0.081
1085.0	0.962	0.075
1145.0	0.965	0.065
1205.0	0.969	0.057
1265.0	0.973	0.048
1325.0	0.975	0.041
1385.0	0.979	0.032
1443.0	0.981	0.021
1505.0	0.982	0.009
1565.0	0.982	
1625.0	0.982	

$k.10^5$	m
376	8.762
605	5.444
813	4.046
833	3.946
844	3.888
845	3.877
853	3.838
857	3.810
858	3.806
867	3.760
868	3.751
868	3.744
871	3.721
873	3.709
879	3.674
881	3.662
886	3.637
887	3.627
892	3.599
894	3.573
901	3.521
903	3.496
905	3.464
915	3.396
921	3.343
924	3.317
925	3.298
927	3.283
929	3.273
930	3.247
944	3.146
949	3.089
955	3.023
959	2.969
967	2.889
970	2.830
981	2.725
991	2.625
992	2.575
1003	2.457
1005	2.395
1016	2.274
1018	2.201
1024	2.104
1041	1.930
1041	1.872
1047	1.765
1048	1.691
1039	1.696
1042	1.643
1041	1.619
1045	1.530
1024	1.570
1026	1.428
1030	1.259
1029	1.136
1060	0.699
1050	0.653
1026	0.765
996	0.968
968	1.167

$k.10^5$
115
185
247
251
253
253
254
254
254
255
254
253
253
252
253
253
254
254
254
253
253
251
250
251
251
250
250
250
252
251
251
251
251
251
252
253
252
253
253
253
255
254
254
253
250
250
249
249
243
241
240
237
241
237
231
224
217

EXPERIENCE 12

$[H_2]_o = 0.49952$

$[Br_2]_o = 0.10633$

$T = 538.8°\ K$

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$
1.0	0.002	
2.0	0.005	
3.0	0.010	4.671
4.0	0.014	5.018
6.3	0.026	5.387
8.0	0.035	5.287
11.0	0.051	5.288
16.3	0.083	5.399
21.0	0.109	5.390
26.3	0.136	5.329
27.0	0.139	5.289
28.0	0.145	5.240
29.0	0.150	5.183
30.0	0.156	5.106
31.0	0.161	5.044
32.0	0.165	4.996
33.0	0.170	4.957
34.0	0.176	4.913
36.3	0.187	4.828
41.0	0.208	4.685
46.3	0.236	4.540
51.0	0.257	4.422
56.3	0.280	4.294
66.3	0.324	4.069
76.3	0.365	3.858
86.3	0.403	3.653
96.3	0.440	3.452
106.3	0.475	3.259
116.3	0.508	3.075
126.3	0.538	2.904
136.3	0.567	2.750
146.3	0.594	2.605
156.3	0.620	2.461
166.3	0.644	2.310
176.3	0.668	2.155
186.3	0.691	1.998
196.3	0.712	1.850
206.3	0.732	1.717
221.2	0.757	1.542
251.2	0.804	1.261
281.2	0.843	1.033
311.2	0.874	0.843
341.2	0.896	0.675
371.2	0.915	0.536
386.0	0.922	0.469
401.2	0.931	0.407
431.2	0.941	0.318
461.2	0.951	0.251
491.2	0.958	0.200
521.2	0.964	0.160
551.2	0.969	0.128
581.2	0.972	0.102
611.2	0.975	0.079
641.2	0.978	0.061
671.2	0.980	0.048
701.2	0.981	0.040
731.2	0.982	0.036
761.2	0.982	0.035
791.2	0.983	0.034
821.2	0.984	0.034
851.2	0.985	0.032
881.2	0.986	0.030
911.2	0.988	0.029
941.2	0.989	0.025
971.2	0.989	0.021
1001.2	0.990	0.018
1031.2	0.990	
1061.2	0.991	

$k.10^5$	m
302	10.929
452	7.299
551	5.984
600	5.496
710	4.640
761	4.328
817	4.027
900	3.649
936	3.502
938	3.489
939	3.487
943	3.468
948	3.452
956	3.420
954	3.424
952	3.432
950	3.439
960	3.399
959	3.401
954	3.416
972	3.342
972	3.337
968	3.347
973	3.315
975	3.297
974	3.287
976	3.265
978	3.246
978	3.227
976	3.220
975	3.210
974	3.195
975	3.176
974	3.162
974	3.141
979	3.104
982	3.069
984	3.036
984	3.004
991	2.898
1003	2.756
1013	2.609
1013	2.505
1020	2.354
1018	2.314
1037	2.130
1029	2.062
1045	1.822
1045	1.681
1047	1.530
1046	1.395
1039	1.311
1041	1.152
1031	1.099
1028	0.988
1007	1.066
978	1.256
951	1.439
939	1.468
930	1.469
924	1.435
922	1.362
923	1.241
928	1.062
918	1.100
910	1.116
904	1.109
900	1.076

$k.10^5$
175
262
320
348
412
441
473
520
540
540
541
543
545
550
549
547
546
552
551
547
556
555
552
553
552
550
550
549
548
546
544
542
541
539
539
540
540
540
539
539
542
544
542
542
539
547
539
543
539
536
532
525
522
514
509
496
481
467
459
452
447
443
441
440
433
428
423
419

EXPERIENCE 13

$[H_2]_o = 0.60202$

$[Br_2]_o = 0.04291$

$T = 538.8°$ K

TEMPS	ALPHA	V.10 4
2.2	0.003	
7.0	0.010	
12.2	0.016	11.768
17.0	0.021	11.907
22.2	0.027	11.586
32.2	0.040	11.136
42.2	0.051	10.657
52.2	0.061	10.264
62.2	0.072	9.925
72.2	0.082	9.662
82.2	0.091	9.464
92.2	0.100	9.325
102.2	0.110	9.232
112.2	0.118	9.167
122.2	0.128	9.113
132.2	0.137	9.057
142.2	0.146	8.987
152.2	0.154	8.903
162.2	0.164	8.816
172.2	0.173	8.735
182.2	0.182	8.647
192.2	0.190	8.555
202.2	0.198	8.450
212.2	0.207	8.318
213.3	0.208	8.273
220.9	0.215	8.164
225.5	0.218	8.099
255.5	0.243	7.664
285.5	0.266	7.286
315.5	0.287	6.959
345.5	0.307	6.655
375.5	0.328	6.379
405.5	0.346	6.118
435.5	0.365	5.871
465.5	0.384	5.638
495.5	0.399	5.422
525.5	0.415	5.225
555.5	0.431	5.053
585.5	0.447	4.903
615.5	0.460	4.774
645.5	0.476	4.666
675.5	0.488	4.567
705.5	0.502	4.470
735.5	0.516	4.371
765.5	0.530	4.271
795.5	0.542	4.172
825.5	0.554	4.076
855.5	0.567	3.981
885.5	0.579	3.874
915.5	0.589	3.746
945.5	0.602	3.586
975.5	0.613	3.393
1005.5	0.624	3.175
1035.5	0.634	2.966
1065.5	0.643	2.776
1095.5	0.651	2.643
1125.5	0.658	2.558
1130.7	0.658	2.553
1190.7	0.673	2.415
1250.7	0.688	2.303
1310.7	0.702	2.194
1370.7	0.717	2.082
1430.7	0.729	1.974
1490.7	0.741	1.853
1550.7	0.752	1.748
1610.7	0.763	1.651
1670.7	0.771	1.576
1698.7	0.776	1.533
1700.7	0.776	1.523
1703.1	0.776	1.513
1943.1	0.811	1.185
2183.1	0.839	0.965
2423.1	0.862	0.789
2663.1	0.881	0.639
2903.1	0.896	0.525
3143.1	0.909	0.432
4100.0	0.947	0.281
4340.1	0.953	0.209
4580.1	0.958	
5563.3	0.975	

k .10 4	m
233	3.025
219	3.213
209	3.365
203	3.478
201	3.508
205	3.435
201	3.502
196	3.591
194	3.619
193	3.641
188	3.748
186	3.782
186	3.786
183	3.836
183	3.836
183	3.838
183	3.839
182	3.859
183	3.844
183	3.932
183	3.835
183	3.838
183	3.842
183	3.833
183	3.830
184	3.818
183	3.825
184	3.808
185	3.795
184	3.809
183	3.821
184	3.809
183	3.817
184	3.804
184	3.792
183	3.813
183	3.814
183	3.814
183	3.797
182	3.823
184	3.790
182	3.810
183	3.802
184	3.780
185	3.758
185	3.746
185	3.734
186	3.709
187	3.694
187	3.689
189	3.651
190	3.633
191	3.604
191	3.594
191	3.592
191	3.588
190	3.611
190	3.620
189	3.630
189	3.617
189	3.615
190	3.589
190	3.585
190	3.575
190	3.578
191	3.566
190	3.584
190	3.582
190	3.578
189	3.584
190	3.555
190	3.547
190	3.537
189	3.535
188	3.550
187	3.556
187	3.534
185	3.577
184	3.592
184	3.580

k .10 5
146
138
131
127
126
128
125
122
121
120
116
115
115
113
113
113
113
112
112
112
112
112
112
112
112
112
112
111
110
110
109
109
109
108
108
108
108
107
108
107
107
107
107
107
108
108
108
108
109
109
110
110
110
110
109
109
109
109
109
109
109
109
109
110
109
109
109
109
110
111
113
114
116
117
129
130
133
151

EXPERIENCE 14

$[H_2]_o = 0.06362$

$[Br_2]_o = 0.09878$

T = 550.1° K

TEMPS	ALPHA	$V.10^4$
2.0	0.002	
4.0	0.003	
6.0	0.005	8.574
7.5	0.006	8.488
13.0	0.011	8.392
15.0	0.013	8.358
20.0	0.017	8.882
23.0	0.019	9.061
25.0	0.020	9.127
27.5	0.023	9.192
32.0	0.028	9.329
37.5	0.034	9.405
42.0	0.038	9.454
47.5	0.043	9.550
52.0	0.047	9.678
57.5	0.052	9.849
63.0	0.057	10.083
67.5	0.062	10.265
71.5	0.066	10.319
73.0	0.068	10.259
75.0	0.070	10.123
77.5	0.072	9.989
80.0	0.075	9.861
82.0	0.077	9.781
87.5	0.082	9.590
92.0	0.086	9.493
97.5	0.091	9.410
107.5	0.100	9.318
117.5	0.110	9.257
127.5	0.119	9.213
137.5	0.129	9.166
147.5	0.138	9.102
157.5	0.146	9.018
167.5	0.156	8.915
177.5	0.165	8.793
187.5	0.174	8.656
197.5	0.183	8.517
207.5	0.191	8.381
217.5	0.199	8.249
227.5	0.208	8.118
237.5	0.216	7.978
247.5	0.224	7.819
257.5	0.231	7.646
267.5	0.240	7.469
277.5	0.247	7.304
287.5	0.254	7.178
297.5	0.261	7.103
307.5	0.268	7.074
317.5	0.275	7.071
327.5	0.282	7.074
337.5	0.288	7.064
347.5	0.296	7.017
357.5	0.304	6.924
367.5	0.311	6.785
377.5	0.317	6.627
387.5	0.324	6.465
397.5	0.331	6.338
407.5	0.337	6.221
417.5	0.343	6.101
460.7	0.369	5.708
490.7	0.386	5.492
520.7	0.403	5.309
550.7	0.418	5.145
580.7	0.433	5.000
610.7	0.448	4.863
640.7	0.463	4.738
670.7	0.477	4.628
700.7	0.491	4.534
730.7	0.505	4.451
760.7	0.517	4.366
790.7	0.529	4.268
820.7	0.544	4.148
850.7	0.557	4.003
880.7	0.570	3.837
910.7	0.581	3.664
940.7	0.592	3.512
970.7	0.602	3.379
1000.7	0.612	3.265
1030.7	0.621	3.164
1060.7	0.631	3.079
1090.7	0.640	3.015
1120.7	0.648	2.961
1150.7	0.658	2.912
1180.7	0.668	2.876
1345.0	0.711	2.669
1390.4	0.723	2.574
1420.4	0.732	2.482
1480.4	0.749	2.328
1540.4	0.764	2.080
1648.4	0.790	1.738
1696.4	0.798	1.581
1757.4	0.808	1.311
2253.4	0.872	0.792
2985.2	0.919	0.509
3122.9	0.925	
3400.0	0.935	

$k.10^4$	m.
91	7.784
90	7.795
98	7.207
96	7.327
97	7.288
96	7.368
98	7.173
97	7.274
94	7.466
97	7.271
101	6.983
105	6.746
106	6.683
106	6.667
106	6.684
106	6.680
107	6.599
110	6.442
110	6.434
110	6.391
111	6.337
112	6.329
113	6.271
112	6.277
114	6.216
113	6.225
114	6.219
114	6.194
115	6.149
116	6.092
117	6.025
117	6.021
118	6.001
119	5.950
120	5.910
120	5.879
121	5.856
121	5.839
121	5.841
122	5.807
122	5.791
122	5.791
122	5.793
123	5.756
123	5.754
123	5.757
123	5.764
123	5.773
122	5.783
123	5.765
123	5.777
123	5.763
124	5.726
124	5.718
124	5.711
124	5.706
124	5.702
124	5.699
124	5.698
124	5.705
125	5.697
125	5.696
124	5.713
124	5.719
124	5.713
125	5.699
125	5.689
125	5.681
126	5.665
126	5.661
126	5.659
127	5.611
128	5.576
129	5.535
129	5.521
129	5.508
130	5.496
130	5.483
130	5.485
130	5.480
130	5.466
130	5.466
131	5.424
132	5.383
134	5.293
135	5.253
137	5.171
140	5.062
142	4.954
147	4.728
147	4.716
148	4.679
157	4.247
161	3.991
160	3.973
161	3.897

$k.10^6$
797
796
860
846
850
840
862
850
828
850
884
914
921
923
920
919
930
951
951
957
965
966
974
973
981
979
979
981
986
993
1002
1000
1002
1008
1012
1016
1017
1018
1016
1020
1020
1019
1016
1021
1019
1017
1014
1011
1007
1008
1005
1005
1009
1009
1008
1007
1006
1005
1004
996
992
988
981
976
973
971
968
966
964
961
958
961
963
965
964
962
961
959
956
954
953
950
953
956
954
955
964
974
984
1007
1005
1005
1029
1018
1013
1008

EXPERIENCE 15

$[H_2]_o = 0.13591$

$[Br_2]_o = 0.09536$

$T = 550.1°$ K

TEMPS	ALPHA	V.10^4
1.9	0.002	
5.0	0.004	
8.0	0.007	8.795
11.9	0.011	8.469
16.9	0.015	8.269
21.9	0.019	8.202
26.9	0.023	8.290
31.9	0.027	8.328
36.9	0.031	8.498
41.9	0.035	8.668
46.4	0.039	8.769
47.4	0.040	8.746
51.9	0.044	8.822
61.9	0.053	8.885
71.9	0.062	8.850
81.9	0.071	8.780
91.9	0.080	8.689
101.9	0.089	8.649
111.9	0.097	8.636
121.9	0.106	8.736
131.9	0.114	8.798
141.9	0.122	8.812
144.9	0.124	8.742
148.6	0.131	8.698
151.7	0.132	8.646
151.9	0.132	8.685
155.3	0.134	8.672
158.9	0.137	8.615
161.9	0.140	8.583
171.9	0.151	8.446
181.9	0.160	8.245
191.9	0.168	8.071
201.9	0.176	7.938
211.9	0.183	7.852
221.9	0.191	7.813
231.9	0.198	7.781
241.9	0.204	7.748
254.0	0.217	7.720
275.7	0.233	7.652
305.7	0.255	7.516
335.7	0.280	7.342
365.7	0.302	7.137
395.7	0.323	6.905
425.7	0.346	6.654
455.7	0.363	6.394
485.7	0.383	6.128
515.7	0.404	5.867
545.7	0.420	5.620
575.7	0.437	5.387
605.7	0.452	5.175
635.7	0.468	4.977
665.7	0.483	4.787
695.7	0.498	4.610
725.7	0.511	4.446
755.7	0.525	4.300
785.7	0.538	4.166
815.7	0.549	4.037
845.7	0.562	3.906
875.7	0.574	3.764
905.7	0.585	3.608
935.7	0.597	3.448
965.7	0.607	3.290
995.7	0.617	3.143
1025.7	0.626	3.007
1055.7	0.635	2.899
1085.7	0.643	2.828
1115.7	0.651	2.771
1145.7	0.660	2.717
1175.7	0.668	2.667
1235.7	0.683	2.557
1281.7	0.693	2.435
1296.0	0.697	2.380
1362.5	0.721	2.182
1482.5	0.748	1.846
1602.5	0.769	1.604
1722.5	0.788	1.426
1842.5	0.804	1.280
2082.5	0.830	1.073
2322.5	0.853	0.910
2562.5	0.872	0.769
2682.5	0.888	0.696
2884.0	0.905	0.589
3224.0	0.921	0.442
3464.0	0.933	0.335
3704.0	0.939	0.231
3944.0	0.946	
4184.0	0.948	

$k.10^4$	m
115	6.123
102	6.913
100	7.046
104	6.792
103	6.844
103	6.878
100	7.089
100	7.081
100	7.079
100	7.080
99	7.115
100	7.051
102	6.898
104	6.789
105	6.719
107	6.619
108	6.548
108	6.536
109	6.494
109	6.462
110	6.438
110	6.447
110	6.445
113	6.256
112	6.303
112	6.312
111	6.371
111	6.355
112	6.317
114	6.180
115	6.130
116	6.087
116	6.107
116	6.127
116	6.094
116	6.114
115	6.134
118	5.980
118	5.985
119	5.944
122	5.791
124	5.726
125	5.674
127	5.563
127	5.573
129	5.504
131	5.425
131	5.405
132	5.370
132	5.367
133	5.334
134	5.303
134	5.285
134	5.266
135	5.234
135	5.226
136	5.217
136	5.194
137	5.170
137	5.145
138	5.119
139	5.102
139	5.093
139	5.082
139	5.089
139	5.083
139	5.086
139	5.066
140	5.054
140	5.043
140	5.052
140	5.043
145	4.830
147	4.736
148	4.707
148	4.680
149	4.656
148	4.684
148	4.650
150	4.581
157	4.237
163	3.928
165	3.785
170	3.462
170	3.450
171	3.337
166	3.550

$k.10^6$
991
877
860
892
884
879
852
852
852
851
846
853
871
883
891
902
910
910
914
916
918
915
915
940
933
932
923
924
929
947
953
957
952
947
950
945
941
961
956
957
974
979
981
993
986
991
998
996
996
991
991
991
989
987
987
984
981
980
979
978
978
976
973
971
966
963
959
958
956
950
944
944
965
963
957
949
941
918
905
897
928
949
942
959
948
946
915

EXPERIENCE 16

$[H_2]_o = 0.13776$

$[Br_2]_o = 0.10236$

$T = 550.1°$ K

TEMPS	ALPHA	V.10 4
3.0	0.004	
5.0	0.006	
9.9	0.013	13.471
15.0	0.020	13.266
19.9	0.026	13.096
25.0	0.033	12.733
29.9	0.039	12.588
36.0	0.047	12.430
39.9	0.052	12.362
49.9	0.063	12.182
59.9	0.075	12.036
69.9	0.088	11.875
79.9	0.100	11.679
89.9	0.112	11.443
99.9	0.123	11.171
109.9	0.135	10.876
119.9	0.146	10.571
129.9	0.156	10.279
139.9	0.166	10.014
149.9	0.177	9.779
159.9	0.187	9.576
169.9	0.196	9.409
179.9	0.204	9.276
189.9	0.214	9.179
199.9	0.224	9.107
209.9	0.232	9.042
219.9	0.240	8.960
229.9	0.250	8.848
239.9	0.259	8.691
249.9	0.268	8.489
259.9	0.277	8.258
269.9	0.285	8.026
279.9	0.293	7.813
289.9	0.301	7.624
299.9	0.308	7.460
309.9	0.316	7.315
329.9	0.331	7.071
339.9	0.337	6.985
349.9	0.344	6.901
359.9	0.351	6.816
369.9	0.358	6.717
389.9	0.371	6.523
409.9	0.385	6.313
429.9	0.399	6.107
449.9	0.411	5.912
469.9	0.423	5.732
516.6	0.449	5.354
546.6	0.464	5.143
576.6	0.480	4.943
606.6	0.494	4.749
636.6	0.509	4.558
666.6	0.523	4.362
696.6	0.536	4.165
726.6	0.548	3.973
756.6	0.561	3.793
786.6	0.572	3.624
816.6	0.583	3.467
846.6	0.593	3.325
876.6	0.602	3.192
906.6	0.612	3.062
936.6	0.622	2.938
996.6	0.640	2.723
1056.6	0.657	2.570
1116.6	0.672	2.441
1176.6	0.685	2.349
1236.6	0.698	2.277
1356.6	0.722	2.064
1386.6	0.728	1.979
1424.7	0.744	1.852
1484.7	0.756	1.656
1558.3	0.764	1.436
1604.7	0.770	1.344
1664.7	0.778	1.251
1724.7	0.785	1.171
1784.7	0.792	1.091
1844.7	0.799	1.019
1904.7	0.807	0.957
2014.1	0.817	0.837
2185.1	0.831	0.726
2413.1	0.848	0.641
2653.1	0.864	
2898.1	0.877	

k .10 4	m
156	4.511
163	4.312
164	4.305
168	4.189
171	4.113
171	4.115
172	4.101
172	4.099
171	4.129
169	4.170
169	4.177
170	4.133
172	4.088
173	4.069
173	4.065
174	4.036
174	4.037
174	4.046
173	4.047
174	4.043
173	4.044
173	4.062
172	4.081
172	4.076
173	4.050
172	4.063
171	4.085
172	4.059
173	4.040
173	4.032
174	4.015
174	4.014
174	4.010
174	4.014
174	4.019
174	4.016
174	4.014
173	4.020
173	4.021
173	4.023
174	4.014
173	4.018
174	4.004
175	3.970
175	3.963
175	3.960
175	3.948
175	3.943
176	3.929
176	3.920
176	3.903
177	3.870
178	3.861
178	3.854
178	3.830
179	3.818
179	3.807
179	3.805
179	3.803
179	3.786
180	3.769
181	3.731
181	3.700
182	3.680
182	3.671
182	3.659
182	3.623
183	3.600
190	3.387
193	3.307
191	3.340
190	3.360
191	3.320
190	3.319
189	3.323
190	3.285
192	3.232
191	3.210
191	3.189
191	3.126
192	3.031
192	2.970

k .10 5
124
129
130
133
135
135
136
136
135
133
133
134
135
136
135
136
136
135
135
135
135
134
133
133
134
134
133
133
134
134
134
134
134
133
133
133
133
133
132
133
132
132
132
132
132
133
132
132
133
133
132
132
132
132
132
132
133
132
132
132
131
132
137
138
136
135
136
135
134
135
135
135
134
133
133

EXPERIENCE 17

$[H_2]_o$ = 0.14035

$[Br_2]_o$ = 0.12546

T = 550.1° K

TEMPS	ALPHA	V.10 4
1.0	0.000	
2.5	0.001	
4.0	0.003	11.303
6.2	0.005	11.869
11.9	0.013	12.530
16.2	0.018	12.035
20.7	0.024	11.976
26.2	0.030	12.002
31.0	0.035	12.001
36.2	0.041	11.938
46.2	0.053	11.876
56.2	0.066	11.777
66.2	0.077	11.630
76.2	0.090	11.437
86.2	0.101	11.207
96.2	0.113	10.956
106.2	0.123	10.713
116.2	0.134	10.485
126.2	0.145	10.283
136.2	0.155	10.165
152.9	0.171	9.946
154.7	0.173	9.934
156.2	0.175	9.910
166.2	0.185	9.779
176.2	0.194	9.635
186.2	0.204	9.485
196.2	0.214	9.347
206.2	0.224	9.216
216.2	0.232	9.087
226.2	0.241	8.957
236.2	0.250	8.823
246.2	0.259	8.688
256.2	0.268	8.566
266.2	0.278	8.465
276.2	0.285	8.393
286.2	0.293	8.354
296.2	0.301	8.317
306.2	0.309	8.283
316.2	0.319	8.276
326.2	0.326	8.295
327.8	0.328	8.310
331.1	0.330	8.316
332.6	0.332	8.317
334.3	0.333	8.283
336.2	0.334	8.250
338.8	0.337	8.224
346.2	0.343	8.062
376.3	0.367	7.481
406.3	0.388	6.999
436.3	0.409	6.588
466.3	0.428	6.232
496.3	0.446	5.940
526.3	0.464	5.672
556.3	0.481	5.439
586.3	0.497	5.269
616.3	0.512	5.238
629.0	0.519	5.275
635.0	0.522	5.330
640.0	0.525	5.363
646.3	0.528	5.353
648.2	0.529	5.233
653.0	0.532	5.169
656.0	0.535	5.146
676.3	0.543	4.791
706.3	0.556	4.556
736.3	0.571	4.366
1277.1	0.729	2.370
1306.1	0.735	2.276
1336.1	0.742	2.137
1366.1	0.748	2.020
1456.1	0.764	1.744
1516.1	0.773	1.629
1576.1	0.783	1.536
1670.2	0.795	1.404
1730.2	0.803	1.332
1850.2	0.823	1.206
1970.2	0.839	1.083
2090.2	0.851	0.974
2210.2	0.862	0.880
2330.2	0.871	0.804
2450.2	0.881	0.741
2570.2	0.890	0.685
2690.2	0.898	0.630
2810.2	0.904	0.573
2930.2	0.913	0.505
3050.2	0.919	0.453
3170.2	0.925	0.379
3199.3	0.927	0.363
3679.3	0.944	0.242
4159.3	0.955	
4639.3	0.963	

k .10 4	m
53	13.257
43	16.581
80	8.865
85	8.265
123	5.725
125	5.631
135	5.240
135	5.234
134	5.248
134	5.273
137	5.130
142	4.956
142	4.961
144	4.880
146	4.839
147	4.794
147	4.807
147	4.784
148	4.775
148	4.759
148	4.774
148	4.766
148	4.764
149	4.731
149	4.735
149	4.731
150	4.698
150	4.685
150	4.688
150	4.685
151	4.668
151	4.656
151	4.649
152	4.610
152	4.632
152	4.621
152	4.608
153	4.599
154	4.564
154	4.562
154	4.553
154	4.550
155	4.538
154	4.547
155	4.541
155	4.530
156	4.509
157	4.452
158	4.440
159	4.398
159	4.380
160	4.355
161	4.331
162	4.308
162	4.292
163	4.274
163	4.269
163	4.257
163	4.251
163	4.249
163	4.244
164	4.217
165	4.199
165	4.204
165	4.200
166	4.145
170	3.959
170	3.959
171	3.928
171	3.896
172	3.871
172	3.862
172	3.827
171	3.841
172	3.813
177	3.618
181	3.475
182	3.394
183	3.322
185	3.237
187	3.114
190	3.002
193	2.861
193	2.676
199	2.553
202	2.433
204	2.265
207	2.145
216	1.967
222	1.891
227	0.625

k .10 5
47
37
70
75
107
109
117
117
117
116
119
123
122
124
125
126
125
125
125
126
125
125
125
125
125
125
126
125
125
125
126
126
126
126
126
126
126
126
126
127
127
127
127
127
126
126
126
126
126
126
126
127
126
126
126
121
121
121
121
121
120
120
119
119
121
122
122
122
122
123
124
125
125
128
129
130
131
135
137
139

EXPERIENCE 18

$[H_2]_o$ = 0.15899

$[Br_2]_o$ = 0.13211

T = 550.1° K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$	$k.10^4$	m	$k.10^5$
1.0	0.002		93	7.622	173
2.0	0.003		92	7.631	173
4.5	0.007	3.265	82	8.605	153
5.5	0.012	3.246	117	6.028	219
7.0	0.019	3.068	144	4.902	269
8.0	0.022	3.164	148	4.750	277
9.2	0.025	3.167	149	4.744	277
14.7	0.040	3.129	147	4.781	275
19.2	0.055	3.098	158	4.449	295
29.2	0.088	3.058	168	4.188	311
39.2	0.119	2.991	173	4.060	319
49.2	0.149	2.914	175	4.016	321
59.2	0.179	2.826	178	3.949	325
69.2	0.208	2.733	180	3.895	328
79.2	0.235	2.642	181	3.870	328
89.2	0.262	2.558	182	3.844	329
99.2	0.287	2.480	182	3.831	328
109.2	0.311	2.406	182	3.829	327
129.2	0.359	2.264	184	3.783	328
139.2	0.383	2.192	184	3.756	329
149.2	0.403	2.118	184	3.755	327
159.2	0.426	2.044	186	3.722	328
169.2	0.446	1.969	186	3.711	328
179.2	0.465	1.895	186	3.710	327
189.2	0.484	1.824	186	3.688	327
199.2	0.503	1.757	187	3.669	327
209.2	0.520	1.695	187	3.665	326
219.2	0.537	1.638	187	3.655	326
229.2	0.553	1.584	187	3.645	325
239.2	0.569	1.532	187	3.629	325
249.2	0.584	1.478	187	3.630	324
253.3	0.590	1.456	187	3.627	324
255.0	0.593	1.448	187	3.621	324
258.0	0.597	1.439	187	3.618	324
262.0	0.603	1.425	187	3.614	323
269.2	0.612	1.402	187	3.610	323
279.2	0.626	1.370	187	3.599	323
289.2	0.639	1.332	188	3.587	322
299.2	0.655	1.288	189	3.543	324
309.2	0.668	1.240	190	3.513	325
319.2	0.680	1.192	190	3.498	325
329.2	0.692	1.147	191	3.481	325
339.2	0.703	1.106	190	3.477	324
349.2	0.715	1.066	191	3.441	325
359.2	0.725	1.027	191	3.433	325
369.2	0.734	0.986	191	3.422	325
379.2	0.746	0.943	193	3.380	326
389.2	0.756	0.899	193	3.350	327
399.2	0.764	0.856	193	3.347	326
409.2	0.772	0.817	193	3.341	325
419.2	0.781	0.784	194	3.303	327
429.2	0.789	0.755	194	3.291	326
439.2	0.795	0.731	194	3.292	325
449.2	0.803	0.710	194	3.274	325
459.2	0.810	0.689	194	3.254	326
469.2	0.817	0.663	195	3.231	326
479.2	0.824	0.631	195	3.204	327
489.2	0.831	0.596	196	3.174	327
499.2	0.836	0.560	195	3.173	326
509.2	0.843	0.529	197	3.119	328
519.2	0.848	0.502	197	3.111	328
531.4	0.853	0.473	196	3.121	326
561.4	0.867	0.415	196	3.069	326
591.4	0.880	0.367	196	3.025	325
621.4	0.891	0.326	196	2.971	325
651.4	0.900	0.290	196	2.953	323
681.4	0.910	0.259	197	2.860	325
711.4	0.917	0.232	196	2.836	323
741.4	0.923	0.207	196	2.815	321
771.4	0.930	0.184	196	2.738	322
801.4	0.935	0.164	195	2.729	319
831.4	0.941	0.146	197	2.624	321
861.4	0.945	0.130	197	2.563	321
891.4	0.948	0.117	195	2.605	317
921.4	0.951	0.105	194	2.589	315
951.4	0.955	0.096	195	2.501	316
981.4	0.957	0.086	194	2.492	313
1011.4	0.960	0.077	193	2.466	312
1041.4	0.963	0.068	193	2.419	311
1071.4	0.965	0.061	193	2.349	311
1101.4	0.966	0.054	191	2.404	307
1131.4	0.968	0.048	189	2.450	304
1161.4	0.969	0.044	189	2.405	303
1191.4	0.971	0.040	188	2.429	300
1221.4	0.972	0.038	187	2.442	298
1251.4	0.973	0.037	186	2.444	296
1281.4	0.974	0.037	183	2.536	292
1311.4	0.974	0.037	181	2.625	288
1341.4	0.976	0.036	181	2.599	287
1371.4	0.977	0.035	183	2.434	289
1401.4	0.979	0.035	183	2.366	289
1431.4	0.979	0.033	182	2.418	287
1461.4	0.980	0.030	180	2.464	284
1491.4	0.982	0.029	184	2.189	289
1521.4	0.982		183	2.207	287
1598.5	0.984		182	2.129	284

EXPERIENCE 19

$[H_2]_o = 0.25659$

$[Br_2]_o = 0.07505$

$T = 550.1°\ K$

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$
8.0	0.007	
18.0	0.022	
28.0	0.037	0.930
38.0	0.044	1.110
48.0	0.051	1.160
58.0	0.065	1.166
68.0	0.079	1.122
78.0	0.093	1.114
88.0	0.100	1.107
98.0	0.114	1.112
108.0	0.121	1.127
118.0	0.135	1.143
128.0	0.142	1.154
138.0	0.156	1.154
148.0	0.169	1.142
158.0	0.182	1.129
168.0	0.196	1.132
178.0	0.202	1.156
188.0	0.216	1.191
198.0	0.222	1.227
208.0	0.235	1.254
218.0	0.248	1.267
228.0	0.261	1.275
242.0	0.286	1.268
272.0	0.336	1.202
302.0	0.367	1.117
332.0	0.403	1.039
362.0	0.432	0.974
392.0	0.461	0.921
422.0	0.484	0.873
452.0	0.512	0.836
482.0	0.534	0.796
512.0	0.556	0.753
523.0	0.572	0.735
583.0	0.620	0.657
643.0	0.657	0.585
703.0	0.688	0.528
763.0	0.723	0.479
823.0	0.753	0.436
883.0	0.777	0.398
943.0	0.796	0.363
1003.0	0.820	0.330
1063.0	0.843	0.296
1123.0	0.862	0.265
1183.0	0.876	0.231
1243.0	0.890	0.200
1303.0	0.903	0.174
1363.0	0.912	
1423.0	0.921	

$k.10^4$	m
89	7.965
119	5.946
128	5.524
113	6.233
105	6.733
112	6.298
117	6.012
121	5.806
116	6.068
120	5.883
116	6.087
119	5.920
116	6.085
119	5.933
122	5.801
124	5.686
126	5.583
124	5.696
126	5.596
124	5.694
126	5.598
128	5.509
130	5.426
137	5.147
149	4.736
150	4.702
154	4.563
156	4.516
158	4.461
157	4.476
160	4.403
160	4.396
161	4.380
165	4.266
170	4.140
171	4.111
171	4.113
174	4.022
177	3.964
178	3.941
177	3.956
180	3.882
185	3.781
187	3.720
188	3.708
190	3.674
192	3.618
192	3.623
193	3.611

$k.10^5$
92
123
132
116
107
114
119
123
117
120
116
118
115
117
119
121
123
120
121
119
120
122
123
128
136
135
137
136
136
133
134
132
131
133
133
131
128
127
126
124
122
121
122
121
120
119
119
117
116

EXPERIENCE 20

$\left[H_2\right]_o = 0.06397$

$\left[Br_2\right]_o = 0.27248$

T = 550.1° K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$	$k.10^4$	m	$k.10^5$
1.0	0.003		123	5.722	290
2.0	0.006		123	5.742	289
3.0	0.009	3.010	132	5.322	312
4.0	0.012	3.159	129	5.445	304
5.0	0.015	3.205	128	5.528	300
6.0	0.018	3.238	131	5.379	308
7.0	0.022	3.216	133	5.285	313
8.0	0.025	3.224	135	5.222	317
9.7	0.030	3.212	135	5.213	317
11.0	0.035	3.189	138	5.127	322
13.0	0.041	3.145	138	5.105	323
15.0	0.048	3.094	138	5.099	323
17.0	0.054	3.042	138	5.102	322
19.7	0.062	2.980	138	5.092	322
22.0	0.069	2.940	138	5.092	322
24.0	0.075	2.919	138	5.115	320
26.0	0.080	2.907	136	5.178	316
28.0	0.086	2.899	137	5.166	317
29.7	0.091	2.896	136	5.173	316
32.0	0.098	2.897	137	5.161	316
34.5	0.105	2.899	137	5.159	316
36.0	0.109	2.900	136	5.171	315
38.0	0.115	2.896	137	5.157	315
39.7	0.120	2.887	137	5.153	315
43.0	0.129	2.860	137	5.161	314
46.0	0.138	2.826	137	5.142	315
48.0	0.145	2.797	138	5.093	317
49.7	0.149	2.776	138	5.120	316
53.0	0.158	2.738	138	5.117	315
56.0	0.166	2.715	137	5.135	314
59.7	0.177	2.696	138	5.097	315
63.0	0.184	2.681	137	5.136	312
66.0	0.193	2.667	138	5.128	312
69.7	0.202	2.645	138	5.123	312
73.0	0.212	2.615	138	5.096	313
74.0	0.214	2.606	138	5.098	313
75.0	0.217	2.600	138	5.110	312
77.0	0.222	2.590	138	5.105	312
85.0	0.243	2.562	139	5.089	312
88.0	0.249	2.568	138	5.102	310
89.7	0.254	2.572	138	5.094	311
95.0	0.267	2.574	139	5.089	310
99.7	0.280	2.564	140	5.038	312
105.0	0.292	2.541	140	5.049	311
109.7	0.305	2.510	141	5.017	312
119.7	0.333	2.433	144	4.903	317
129.7	0.360	2.346	146	4.833	319
139.7	0.383	2.265	146	4.804	319
149.7	0.404	2.194	146	4.804	318
159.7	0.425	2.132	147	4.794	317
169.7	0.444	2.072	147	4.795	315
179.7	0.467	2.011	148	4.736	317
189.7	0.488	1.946	149	4.693	318
199.7	0.508	1.877	151	4.656	319
209.7	0.526	1.807	151	4.642	318
219.7	0.544	1.741	151	4.622	318
229.7	0.562	1.680	152	4.596	318
239.7	0.579	1.628	153	4.566	318
249.7	0.594	1.584	153	4.556	317
259.7	0.609	1.549	153	4.554	316
269.7	0.626	1.518	155	4.499	317
279.7	0.639	1.484	155	4.498	316
285.1	0.647	1.461	155	4.483	316
292.0	0.659	1.428	156	4.437	317
299.0	0.668	1.392	157	4.423	317
307.0	0.680	1.346	158	4.388	318
314.0	0.690	1.304	158	4.361	319
322.0	0.700	1.256	159	4.346	318
329.0	0.708	1.212	159	4.339	318
337.0	0.720	1.162	160	4.281	320
345.0	0.728	1.113	161	4.271	319
351.0	0.734	1.077	160	4.273	318
359.0	0.744	1.033	161	4.237	319
368.0	0.752	0.989	161	4.236	318
374.0	0.759	0.961	162	4.206	319
382.7	0.767	0.923	162	4.195	318
390.0	0.773	0.893	162	4.195	317
397.0	0.779	0.866	162	4.182	317
404.0	0.786	0.842	163	4.149	317
413.5	0.793	0.810	163	4.144	316
422.0	0.800	0.781	164	4.127	316
432.0	0.809	0.745	165	4.085	317
442.0	0.814	0.710	164	4.113	314
457.0	0.826	0.655	165	4.062	315
472.0	0.839	0.609	167	3.962	318
487.0	0.847	0.562	167	3.957	316
502.0	0.856	0.515	167	3.935	315
532.0	0.869	0.469	167	3.930	312
562.0	0.882	0.386	167	3.901	309
595.0	0.896	0.353	168	3.837	308
630.0	0.915		175	3.500	317
722.0	0.937		176	3.345	312

EXPERIENCE 21

$[H_2]_o = 0.41557$

$[Br_2]_o = 0.12443$

$T = 550.1°$ K

TEMPS	ALPHA	V.10^3
2.0	0.001	
3.2	0.005	
5.0	0.010	3.213
7.0	0.016	3.011
10.0	0.027	2.939
13.2	0.036	2.948
18.0	0.048	2.914
23.2	0.064	2.859
28.0	0.078	2.833
33.2	0.094	2.826
39.0	0.108	2.854
41.6	0.116	2.888
43.2	0.120	2.921
45.0	0.126	2.947
46.0	0.129	2.938
47.0	0.133	2.940
49.0	0.139	2.942
53.2	0.150	2.920
63.2	0.180	2.849
73.2	0.208	2.786
83.2	0.236	2.730
93.2	0.263	2.682
103.2	0.290	2.646
113.2	0.316	2.611
123.2	0.341	2.573
133.2	0.368	2.526
143.2	0.392	2.456
146.0	0.400	2.421
150.0	0.409	2.378
153.2	0.418	2.346
163.2	0.441	2.246
173.2	0.464	2.151
183.2	0.485	2.068
193.2	0.505	1.991
203.2	0.525	1.921
213.2	0.544	1.855
223.2	0.562	1.791
233.2	0.581	1.728
243.2	0.598	1.667
253.2	0.615	1.608
263.2	0.631	1.556
273.2	0.647	1.520
283.2	0.661	1.483
293.2	0.676	1.454
303.2	0.689	1.423
316.3	0.708	1.360
318.3	0.711	1.335
320.3	0.714	1.307
323.2	0.719	1.281
333.2	0.731	1.198
343.2	0.742	1.123
353.2	0.754	1.058
363.2	0.763	0.999
373.2	0.774	0.945
383.2	0.784	0.895
393.2	0.793	0.849
403.2	0.801	0.807
413.2	0.809	0.766
423.2	0.816	0.724
433.2	0.824	0.682
443.2	0.831	0.641
453.2	0.838	0.605
463.2	0.843	0.574
473.2	0.849	0.546
504.5	0.866	0.474
534.5	0.879	0.417
564.5	0.892	0.372
594.5	0.904	0.333
624.5	0.913	0.299
654.5	0.922	0.268
684.5	0.929	0.238
714.5	0.936	0.207
724.0	0.938	0.195
733.0	0.941	0.185
744.5	0.942	0.173
804.5	0.953	0.129
864.5	0.960	0.099
924.5	0.966	0.078
984.5	0.970	0.062
1044.5	0.973	0.051
1104.5	0.976	0.041
1164.5	0.979	0.032
1224.5	0.980	0.021
1284.5	0.982	
1344.5	0.983	

$k.10^4$	m
32	22.248
72	9.755
92	7.671
104	6.801
125	5.655
127	5.552
125	5.650
129	5.454
132	5.325
135	5.212
134	5.258
135	5.225
135	5.220
137	5.160
137	5.146
138	5.102
139	5.083
140	5.050
143	4.923
146	4.836
148	4.763
149	4.709
152	4.627
154	4.574
155	4.520
158	4.437
160	4.382
160	4.360
161	4.338
162	4.306
164	4.263
165	4.208
167	4.170
168	4.136
169	4.098
170	4.063
171	4.037
172	3.989
173	3.953
174	3.924
175	3.889
177	3.849
177	3.822
179	3.780
179	3.757
181	3.690
182	3.670
182	3.663
183	3.633
184	3.597
185	3.573
186	3.537
186	3.522
187	3.473
188	3.444
189	3.414
189	3.392
189	3.368
190	3.353
190	3.323
191	3.291
191	3.267
191	3.252
191	3.233
192	3.170
192	3.123
193	3.058
194	2.958
195	2.880
196	2.797
197	2.713
197	2.651
198	2.605
199	2.527
199	2.509
202	2.283
203	2.102
203	1.963
201	1.931
199	1.868
200	1.714
201	1.516
197	1.622
193	1.695
189	1.830

$k.10^5$
70
159
202
227
273
277
272
280
286
291
288
289
289
292
292
294
295
296
301
304
307
308
311
312
313
316
317
318
318
319
320
321
321
321
321
321
320
321
321
320
320
320
320
320
319
320
321
321
322
322
321
321
319
320
319
318
318
317
315
315
314
313
312
311
308
304
302
300
298
296
294
291
291
292
290
288
284
279
272
266
262
259
251
245
238

EXPERIENCE 22

$[H_2]_o = 0.41567$

$[Br_2]_o = 0.14283$

T = 550.1° K

TEMPS	ALPHA	V.10 3
1.0	0.003	
1.5	0.004	
2.0	0.005	3.103
3.0	0.009	3.084
4.0	0.012	3.072
5.0	0.015	3.046
6.9	0.021	3.016
8.0	0.024	3.000
12.0	0.036	2.944
16.9	0.051	2.884
22.0	0.065	2.832
26.9	0.079	2.790
32.5	0.094	2.751
36.9	0.107	2.728
42.0	0.120	2.709
46.9	0.133	2.700
52.0	0.146	2.698
56.9	0.161	2.697
60.0	0.169	2.692
62.5	0.175	2.677
64.5	0.180	2.660
66.9	0.188	2.646
70.0	0.196	2.637
73.0	0.203	2.648
75.5	0.209	2.671
76.9	0.214	2.694
79.0	0.219	2.727
81.5	0.225	2.750
83.0	0.231	2.737
84.0	0.233	2.709
85.5	0.237	2.657
86.9	0.241	2.589
88.0	0.244	2.540
89.0	0.246	2.503
90.0	0.249	2.481
91.2	0.252	2.466
92.0	0.253	2.466
93.0	0.256	2.463
95.0	0.261	2.464
96.9	0.265	2.465
102.0	0.277	2.467
106.9	0.291	2.455
112.0	0.304	2.435
116.9	0.317	2.411
122.0	0.327	2.376
126.9	0.341	2.344
132.0	0.351	2.314
133.0	0.353	2.310
134.0	0.356	2.301
135.0	0.358	2.290
136.0	0.360	2.283
136.9	0.363	2.283
138.9	0.367	2.282
139.5	0.369	2.285
140.5	0.370	2.283
142.0	0.374	2.277
143.0	0.376	2.268
145.0	0.381	2.255
146.9	0.386	2.240
156.9	0.408	2.155
166.9	0.429	2.082
176.9	0.448	2.012
186.9	0.467	1.944
196.9	0.488	1.878
206.9	0.510	1.820
216.5	0.526	1.773
226.9	0.544	1.735
236.9	0.559	1.708
246.9	0.577	1.680
252.0	0.584	1.662
256.9	0.595	1.637
262.1	0.602	1.607
266.9	0.611	1.580
274.1	0.622	1.541
282.0	0.634	1.502
289.0	0.644	1.468
296.0	0.654	1.432
303.0	0.665	1.391
310.0	0.674	1.345
317.0	0.684	1.293
324.0	0.694	1.239
331.0	0.702	1.186
338.0	0.711	1.136
348.0	0.722	1.072
359.0	0.734	1.009
368.0	0.743	0.965
383.0	0.757	0.901
398.0	0.770	0.844
413.0	0.783	0.798
428.0	0.795	0.750
443.0	0.806	0.705
458.0	0.817	0.669
473.0	0.827	0.602
488.0	0.836	0.538
503.0	0.845	
521.0	0.852	

k.10 4	m
133	5.301
133	5.312
132	5.324
143	4.941
147	4.784
150	4.704
150	4.710
148	4.747
152	4.638
152	4.622
151	4.665
152	4.635
151	4.677
152	4.646
152	4.636
152	4.643
151	4.660
154	4.585
153	4.586
153	4.594
153	4.586
155	4.534
156	4.522
155	4.532
155	4.534
156	4.505
156	4.501
156	4.492
158	4.449
158	4.453
158	4.441
159	4.415
159	4.421
159	4.422
159	4.417
159	4.408
159	4.414
159	4.414
160	4.397
159	4.402
159	4.400
162	4.332
162	4.319
164	4.274
163	4.292
165	4.232
165	4.230
165	4.235
166	4.215
165	4.228
166	4.217
166	4.207
166	4.203
166	4.201
166	4.201
166	4.197
167	4.188
167	4.170
168	4.161
169	4.117
170	4.087
170	4.074
171	4.054
173	3.992
176	3.925
176	3.914
177	3.885
177	3.877
179	3.829
179	3.824
181	3.765
181	3.759
182	3.730
183	3.702
184	3.674
185	3.649
186	3.617
187	3.580
188	3.560
189	3.514
190	3.482
190	3.471
192	3.435
192	3.412
193	3.372
194	3.348
195	3.313
195	3.286
196	3.243
197	3.198
197	3.175
198	3.130
199	3.084
200	3.040
201	3.002
200	3.039

k .10 5
269
268
268
288
297
302
301
299
305
305
301
302
296
299
298
297
296
296
299
299
298
297
298
298
298
301
300
300
302
301
301
301
301
301
300
299
302
302
304
302
304
303
303
304
303
303
304
303
303
303
303
303
304
304
305
304
303
302
302
302
304
303
304
304
304
304
304
305
304
305
306
305
305
304
304
304
303
301
300
299
298
297
296
295
294
291

EXPERIENCE 23

$[H_2]_o$ = 0.41115

$[Br_2]_o$ = 0.16497

T = 550.1° K

TEMPS	ALPHA	V.10 3
2.0	0.006	
3.0	0.008	
5.0	0.014	2.963
6.5	0.018	3.043
7.0	0.020	3.009
9.5	0.028	2.947
11.0	0.032	2.917
14.0	0.042	2.868
19.5	0.057	2.766
27.0	0.078	2.652
29.3	0.084	2.629
34.0	0.096	2.576
44.0	0.121	2.475
54.0	0.145	2.387
64.0	0.169	2.307
74.0	0.194	2.231
84.0	0.217	2.160
94.0	0.237	2.093
104.0	0.257	2.031
114.0	0.277	1.973
124.0	0.298	1.916
134.0	0.318	1.859
144.0	0.335	1.799
154.0	0.353	1.737
164.0	0.371	1.673
174.0	0.389	1.607
184.0	0.405	1.544
194.0	0.420	1.485
204.0	0.434	1.431
214.0	0.449	1.379
224.0	0.462	1.327
234.0	0.475	1.276
244.0	0.489	1.229
254.0	0.501	1.192
264.0	0.513	1.166
274.0	0.524	1.147
284.0	0.534	1.131
294.0	0.545	1.112
304.0	0.557	1.086
314.0	0.569	1.054
324.0	0.581	1.018
334.0	0.591	0.983
344.0	0.599	0.952
354.0	0.608	0.926
364.0	0.618	0.905
374.0	0.627	0.888
384.0	0.636	0.876
394.0	0.644	0.867
404.0	0.653	0.855
414.0	0.662	0.835
424.0	0.670	0.797
434.0	0.678	0.761
435.0	0.679	0.757
436.5	0.681	0.756
454.0	0.693	0.707
485.1	0.713	0.642
515.1	0.732	0.591
545.1	0.750	0.545
575.1	0.768	0.500
605.1	0.781	0.458
635.1	0.795	0.418
665.1	0.809	0.383
695.1	0.821	0.352
725.1	0.832	0.326
785.1	0.848	0.283
845.1	0.866	0.248
905.1	0.882	0.218
965.1	0.894	0.191
1025.1	0.905	0.167
1085.1	0.915	0.145
1145.1	0.924	0.123
1205.1	0.932	0.104
1265.1	0.940	0.087
1325.1	0.945	0.073
1425.1	0.950	0.059
1671.2	0.966	0.047
1911.2	0.978	
2151.2	0.984	

k .10 4	m
517	3.933
460	4.426
482	4.219
477	4.269
492	4.139
506	4.017
500	4.072
514	3.954
509	3.996
518	3.924
512	3.971
510	3.981
509	3.992
507	4.002
506	4.010
514	3.944
516	3.926
514	3.938
513	3.948
515	3.931
519	3.895
523	3.863
522	3.869
523	3.857
527	3.827
530	3.800
532	3.787
533	3.774
531	3.786
533	3.770
533	3.765
534	3.759
536	3.740
535	3.743
537	3.732
535	3.742
534	3.749
534	3.744
536	3.728
541	3.691
544	3.663
545	3.654
544	3.661
544	3.657
546	3.643
547	3.627
548	3.620
549	3.610
552	3.591
553	3.579
555	3.558
556	3.552
557	3.545
560	3.526
560	3.517
560	3.511
563	3.484
568	3.445
574	3.396
574	3.388
575	3.371
582	3.317
583	3.306
585	3.285
581	3.300
586	3.256
591	3.207
593	3.188
593	3.174
593	3.167
596	3.137
597	3.119
602	3.079
598	3.099
579	3.221
577	3.217
587	3.114
575	3.188

k .10 5
307
273
286
282
291
299
295
303
299
302
298
297
294
291
289
292
291
289
286
286
287
287
285
285
285
286
285
284
282
282
281
280
280
279
279
277
275
275
275
276
277
276
275
274
274
274
274
274
274
274
274
275
275
275
276
275
274
274
275
276
276
276
278
278
279
277
279
283
284
286
288
292
295
301
302
296
311
342
357

EXPERIENCE 24

$[H_2]_o = 0.05682$

$[Br_2]_o = 0.08837$

T = 566.0° K

TEMPS	ALPHA	V.10 3
2.0	0.007	
3.0	0.011	
4.0	0.015	4.113
5.0	0.020	4.079
7.0	0.027	4.048
9.0	0.035	3.925
10.5	0.042	3.841
13.0	0.052	3.740
15.0	0.059	3.665
17.0	0.066	3.597
19.0	0.073	3.527
21.0	0.080	3.456
23.0	0.087	3.384
26.0	0.097	3.285
29.0	0.109	3.199
32.5	0.119	3.114
38.0	0.135	3.009
41.0	0.143	2.975
44.0	0.153	2.945
47.0	0.162	2.912
50.0	0.171	2.872
53.0	0.179	2.821
56.0	0.188	2.763
59.0	0.196	2.701
62.0	0.205	2.640
65.5	0.214	2.576
70.0	0.226	2.503
75.5	0.238	2.430
80.0	0.250	2.381
85.5	0.263	2.325
95.5	0.286	2.234
105.5	0.308	2.148
115.5	0.330	2.061
125.5	0.351	1.974
135.5	0.372	1.888
145.5	0.391	1.804
155.5	0.408	1.725
165.5	0.424	1.649
175.5	0.441	1.579
185.5	0.458	1.512
195.5	0.473	1.448
205.5	0.487	1.384
215.5	0.501	1.320
225.5	0.514	1.256
235.5	0.527	1.192
245.5	0.540	1.134
255.5	0.551	1.082
265.5	0.560	1.039
275.5	0.571	1.002
285.5	0.580	0.970
295.5	0.590	0.939
305.5	0.601	0.909
315.5	0.609	0.880
325.5	0.617	0.851
335.5	0.626	0.824
355.5	0.644	0.773
375.5	0.660	0.727
395.5	0.673	0.688
415.5	0.687	0.653
435.5	0.699	0.621
455.5	0.711	0.590
482.2	0.729	0.550
512.2	0.747	0.506
542.2	0.761	0.466
572.2	0.776	0.430
602.2	0.788	0.397
632.2	0.799	0.368
662.2	0.811	0.341
692.2	0.820	0.317
722.2	0.830	0.295
752.2	0.839	0.274
782.2	0.847	0.255
812.2	0.855	0.237
842.2	0.862	0.221
872.2	0.868	0.207
902.2	0.875	0.194
932.2	0.880	0.182
962.2	0.885	0.170
992.2	0.891	0.159
1022.2	0.897	0.149
1082.2	0.904	0.132
1112.2	0.909	0.125
1142.2	0.913	0.119
1202.2	0.920	0.109
1262.2	0.925	0.102
1322.2	0.931	0.095
1382.2	0.937	0.089
1460.9	0.945	0.080
1520.9	0.950	0.073
1580.9	0.954	0.065
1640.9	0.958	0.058
1700.9	0.962	0.050
1760.9	0.965	0.043
1820.9	0.967	0.041
1940.9	0.972	
2205.4	0.983	

k .10 4	m
461	4.417
485	4.196
477	4.263
517	3.932
519	3.921
526	3.863
535	3.802
537	3.782
537	3.783
528	3.848
528	3.850
530	3.830
529	3.839
525	3.864
533	3.804
527	3.851
519	3.909
514	3.948
515	3.939
514	3.945
514	3.942
514	3.942
514	3.942
514	3.938
514	3.935
513	3.942
513	3.944
508	3.982
509	3.967
509	3.970
507	3.985
507	3.975
509	3.960
511	3.941
513	3.918
516	3.891
514	3.904
514	3.901
515	3.890
519	3.853
519	3.846
518	3.853
519	3.841
520	3.828
521	3.822
524	3.787
522	3.802
519	3.820
520	3.810
518	3.822
519	3.816
521	3.793
520	3.801
519	3.808
519	3.797
523	3.758
525	3.730
523	3.741
525	3.718
524	3.718
526	3.699
534	3.617
540	3.558
541	3.540
547	3.472
549	3.445
552	3.408
556	3.361
558	3.329
562	3.288
567	3.237
569	3.203
573	3.160
574	3.136
577	3.103
582	3.049
581	3.043
583	3.015
587	2.966
593	2.909
591	2.896
596	2.849
599	2.811
603	2.750
602	2.735
604	2.701
614	2.690
627	2.652
637	2.645
645	2.259
652	2.177
662	2.074
669	2.003
663	2.025
679	1.861
737	1.334

k .10 5
355
373
367
397
398
403
409
411
410
403
402
403
402
399
404
398
391
387
387
386
385
385
384
384
383
382
381
376
377
375
372
371
370
370
371
371
368
367
366
368
367
365
364
364
363
364
362
359
359
357
356
357
355
353
353
354
354
351
351
350
349
353
355
354
357
357
358
360
361
362
365
366
368
369
370
374
373
375
378
382
382
385
388
393
394
397
408
422
434
444
455
469
480
480
508
615

EXPERIENCE 25

$|H_2|_o$ = 0.12698

$|Br_2|_o$ = 0.14846

T = 566.0 K

TEMPS	ALPHA	V.10 3
1.0	0.004	
2.0	0.007	
3.0	0.011	4.189
4.0	0.015	4.135
5.0	0.020	4.100
6.0	0.024	4.069
7.0	0.027	4.071
8.2	0.033	4.048
11.0	0.043	3.990
12.0	0.048	3.957
14.0	0.056	3.889
16.0	0.064	3.805
18.2	0.072	3.710
20.0	0.079	3.639
22.0	0.087	3.570
25.0	0.097	3.483
28.2	0.108	3.419
31.0	0.116	3.370
33.0	0.123	3.338
35.0	0.131	3.302
38.2	0.141	3.246
41.0	0.150	3.194
43.0	0.158	3.159
46.0	0.166	3.110
48.2	0.173	3.079
51.0	0.182	3.038
53.0	0.188	3.008
55.0	0.194	2.972
58.2	0.204	2.908
60.0	0.209	2.862
62.0	0.214	2.810
64.0	0.220	2.757
66.0	0.226	2.706
68.2	0.232	2.660
70.0	0.236	2.633
72.0	0.241	2.603
75.0	0.249	2.557
78.2	0.258	2.511
91.9	0.292	2.329
98.2	0.307	2.244
103.2	0.319	2.180
108.2	0.330	2.120
118.2	0.349	2.009
123.2	0.360	1.960
128.2	0.370	1.913
133.7	0.379	1.862
138.2	0.389	1.821
143.2	0.398	1.778
148.2	0.407	1.736
158.2	0.424	1.657
168.2	0.441	1.586
178.2	0.457	1.522
188.2	0.471	1.460
198.2	0.486	1.398
208.2	0.501	1.335
218.2	0.514	1.272
228.2	0.527	1.212
238.2	0.539	1.157
246.4	0.550	1.113
276.4	0.582	0.977
306.4	0.613	0.864
336.4	0.638	0.771
366.4	0.660	0.690
396.4	0.681	0.622
426.4	0.699	0.565
456.4	0.715	0.515
486.4	0.731	0.470
516.4	0.744	0.429
546.4	0.758	0.393
576.4	0.770	0.361
606.4	0.781	0.332
636.4	0.789	0.303
666.4	0.799	0.278
696.4	0.808	0.257
726.4	0.815	0.240
756.4	0.823	0.230
786.4	0.830	0.220
1078.4	0.879	0.148
1114.4	0.885	0.138
1174.4	0.896	0.121
1234.4	0.903	0.104
1294.4	0.909	0.084
1354.4	0.913	0.072
1414.4	0.916	0.064
1474.4	0.920	0.060
1534.4	0.923	0.056
1594.4	0.927	0.052
1654.4	0.930	0.049
1904.7	0.941	0.039
2144.7	0.955	0.031
2384.7	0.961	0.025
2624.7	0.965	0.020
2864.7	0.970	0.018
3104.7	0.974	0.017
3344.7	0.978	
3584.7	0.982	

k .10 4	m
520	3.916
432	4.715
458	4.442
470	4.328
493	4.126
493	4.122
493	4.124
500	4.066
503	4.042
507	4.012
517	3.931
518	3.919
517	3.929
518	3.921
523	3.881
519	3.907
516	3.928
511	3.969
512	3.959
516	3.925
515	3.934
515	3.933
520	3.896
515	3.933
516	3.922
517	3.917
517	3.915
518	3.906
519	3.893
518	3.898
519	3.896
520	3.882
519	3.890
519	3.886
518	3.895
518	3.893
518	3.896
518	3.892
521	3.860
521	3.858
523	3.843
523	3.841
519	3.865
520	3.853
521	3.843
519	3.860
521	3.840
521	3.837
521	3.836
522	3.818
523	3.806
525	3.783
524	3.789
526	3.769
528	3.747
529	3.736
530	3.719
532	3.699
536	3.663
538	3.628
546	3.541
548	3.504
549	3.480
553	3.428
556	3.384
556	3.364
561	3.299
563	3.265
569	3.186
571	3.146
575	3.094
573	3.088
578	3.022
584	2.945
582	2.934
590	2.843
591	2.803
627	2.214
638	2.070
670	1.705
692	1.432
701	1.275
701	1.201
701	1.135
709	0.986
709	0.910
712	0.815
723	0.626
753	-0.001
866	-1.578
909	-2.447
929	-3.086
969	-3.984
1033	-5.226
1130	-6.936
1276	-9.337

k .10 5
424
352
373
383
401
402
401
407
409
411
419
420
419
419
423
420
417
413
413
416
415
414
418
414
414
414
414
415
416
415
415
416
414
415
413
413
412
412
413
412
413
412
409
409
409
407
408
407
407
407
406
407
405
406
406
406
406
406
408
407
410
409
407
407
406
404
405
403
405
404
404
401
402
403
400
402
401
402
406
419
427
428
424
421
421
419
417
419
421
459
467
466
473
490
520
567

EXPERIENCE 26

$[H_2]_o$ = 0.16147

$[Br_2]_o$ = 0.15687

T = 566.0° K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$	$k.10^4$	m	$k.10^5$
2.0	0.012		337	6.047	588
3.0	0.018		344	5.924	599
4.0	0.025	8.160	366	5.559	638
5.0	0.033	8.629	384	5.306	667
6.0	0.043	9.052	416	4.896	722
7.0	0.051	9.036	426	4.777	738
8.0	0.062	8.989	454	4.475	786
9.0	0.070	9.035	461	4.405	797
10.0	0.080	9.033	476	4.271	821
11.0	0.088	8.984	478	4.252	823
12.0	0.097	8.885	485	4.191	833
13.0	0.107	8.741	497	4.087	852
14.0	0.115	8.546	500	4.062	856
15.0	0.124	8.350	507	3.997	868
16.0	0.133	8.164	509	3.980	870
17.0	0.142	8.016	515	3.936	878
19.0	0.155	7.800	508	3.986	865
20.0	0.164	7.769	514	3.936	874
21.0	0.171	7.744	514	3.941	871
22.0	0.178	7.717	513	3.949	868
23.0	0.186	7.675	514	3.937	869
24.0	0.194	7.611	517	3.910	874
25.0	0.203	7.537	520	3.887	877
26.0	0.211	7.464	524	3.853	883
28.0	0.224	7.310	521	3.875	875
30.0	0.239	7.172	523	3.859	876
32.0	0.255	7.053	529	3.813	883
36.0	0.281	6.842	527	3.821	875
38.0	0.296	6.736	530	3.792	878
40.0	0.308	6.664	529	3.798	874
42.0	0.323	6.564	534	3.757	880
44.0	0.335	6.450	533	3.764	876
46.0	0.348	6.329	535	3.743	878
48.0	0.362	6.205	539	3.715	881
50.0	0.374	6.085	540	3.705	880
52.0	0.386	5.966	541	3.692	880
54.0	0.396	5.851	538	3.713	873
56.0	0.410	5.740	543	3.667	880
58.0	0.421	5.627	543	3.664	877
60.0	0.432	5.510	544	3.659	876
62.0	0.443	5.388	545	3.646	876
64.0	0.454	5.269	546	3.635	875
66.0	0.464	5.153	546	3.627	874
68.0	0.475	5.049	547	3.621	873
70.0	0.485	4.961	548	3.609	873
72.0	0.495	4.884	549	3.599	872
74.0	0.503	4.810	547	3.608	868
76.0	0.514	4.735	549	3.593	868
78.0	0.523	4.659	550	3.580	868
80.0	0.533	4.582	551	3.569	868
82.0	0.542	4.502	552	3.558	867
84.0	0.551	4.421	552	3.549	867
86.0	0.560	4.338	553	3.541	866
88.0	0.568	4.254	553	3.534	865
90.0	0.577	4.170	554	3.527	864
93.0	0.590	4.047	556	3.500	865
97.0	0.608	3.891	560	3.464	867
101.0	0.622	3.744	560	3.458	863
106.0	0.641	3.569	562	3.426	863
111.0	0.658	3.403	563	3.404	861
116.0	0.676	3.248	566	3.369	862
122.0	0.696	3.071	571	3.318	864
126.0	0.707	2.963	570	3.313	860
130.0	0.719	2.858	571	3.293	859
134.0	0.730	2.754	572	3.271	858
138.0	0.742	2.634	575	3.236	860
142.0	0.752	2.509	577	3.212	859
146.0	0.763	2.372	581	3.168	862
150.0	0.772	2.251	581	3.147	861
154.0	0.781	2.142	582	3.132	859
156.1	0.786	2.087	583	3.113	860
166.1	0.806	1.862	586	3.053	859
176.1	0.824	1.680	588	2.997	857
181.1	0.833	1.606	589	2.969	856
186.1	0.841	1.538	591	2.936	855
191.1	0.848	1.476	591	2.912	854
201.1	0.861	1.349	592	2.863	850
206.1	0.869	1.277	598	2.786	856
211.1	0.876	1.198	600	2.747	856
216.1	0.883	1.114	605	2.678	860
226.1	0.895	0.958	613	2.556	866
236.1	0.905	0.819	618	2.447	869
246.1	0.913	0.704	618	2.395	865
256.1	0.919	0.615	616	2.361	859
266.1	0.926	0.550	618	2.285	858
273.8	0.929	0.508	616	2.271	852
303.8	0.943	0.388	617	2.090	843
333.8	0.954	0.304	617	1.914	833
363.8	0.964	0.241	635	1.484	844
393.8	0.971	0.187	640	1.197	841
423.8	0.976	0.149	646	0.899	838
453.8	0.981	0.113	666	0.351	850
483.8	0.984	0.090	681	-0.166	858
513.8	0.986	0.066	675	-0.310	842
543.8	0.988		675	-0.572	834
573.8	0.990		702	-1.377	852

EXPERIENCE 27

$|H_2|_o = 0.26025$

$|Br_2|_o = 0.08855$

$T = 566.0°$ K

TEMPS	ALPHA	V.10 3
1.0	0.006	
2.0	0.013	
3.0	0.020	8.559
4.0	0.030	8.618
5.0	0.038	8.632
6.0	0.047	8.496
7.0	0.055	8.531
8.0	0.064	8.591
9.0	0.072	8.695
10.0	0.080	8.821
11.0	0.089	8.959
12.0	0.098	9.064
13.0	0.107	9.117
14.0	0.117	9.069
15.0	0.126	8.940
16.2	0.138	8.707
17.0	0.145	8.534
18.0	0.153	8.349
19.0	0.162	8.200
20.5	0.173	8.021
22.0	0.185	7.883
23.0	0.192	7.795
24.0	0.201	7.685
25.0	0.209	7.543
26.0	0.216	7.376
27.0	0.224	7.206
28.0	0.231	7.061
29.0	0.238	6.959
30.0	0.244	6.944
30.5	0.248	6.931
32.0	0.258	6.947
32.5	0.261	6.923
33.5	0.269	6.840
34.0	0.272	6.749
35.0	0.280	6.598
36.0	0.286	6.426
38.0	0.300	6.125
40.0	0.311	5.872
42.0	0.322	5.716
45.0	0.341	5.517
53.0	0.379	5.171
55.0	0.390	5.124
58.0	0.404	5.021
61.0	0.420	4.901
64.0	0.437	4.749
67.0	0.452	4.603
70.0	0.466	4.466
74.0	0.482	4.310
79.5	0.506	4.149
85.0	0.528	4.048
87.0	0.535	4.049
89.5	0.544	4.029
94.0	0.564	4.002
99.5	0.586	3.959
103.0	0.605	3.878
106.5	0.613	3.833
109.5	0.626	3.758
111.5	0.634	3.672
115.0	0.645	3.529
119.5	0.658	3.343
121.0	0.667	3.275
124.0	0.679	3.143
129.5	0.695	2.919
134.0	0.707	2.758
139.5	0.722	2.578
149.5	0.745	2.266
155.0	0.767	2.095
170.0	0.797	1.717
185.0	0.822	1.390
200.0	0.843	1.131
215.0	0.860	0.920
230.0	0.875	0.767
245.0	0.888	0.652
305.0	0.918	0.385
335.0	0.927	0.306
365.0	0.937	0.249
395.0	0.943	0.195
425.0	0.949	0.162
455.0	0.954	
518.0	0.963	

k .10 4	m
380	5.362
388	5.244
404	5.042
463	4.395
471	4.319
489	4.161
495	4.106
503	4.037
505	4.026
508	3.994
514	3.949
524	3.874
531	3.819
541	3.743
549	3.686
557	3.634
561	3.607
565	3.580
567	3.560
567	3.558
567	3.561
567	3.555
570	3.535
573	3.512
574	3.507
574	3.504
574	3.503
575	3.497
573	3.510
573	3.509
572	3.512
571	3.514
573	3.501
573	3.503
576	3.476
575	3.484
577	3.471
573	3.490
569	3.511
571	3.495
555	3.592
554	3.596
551	3.615
552	3.601
555	3.576
556	3.563
556	3.555
552	3.583
551	3.576
550	3.574
549	3.584
547	3.595
551	3.554
555	3.513
553	3.513
559	3.465
564	3.424
566	3.399
566	3.395
565	3.388
573	3.324
579	3.275
580	3.249
581	3.234
582	3.207
584	3.167
602	3.004
605	2.928
607	2.860
606	2.814
605	2.761
603	2.720
601	2.674
568	2.789
548	2.933
537	2.980
522	3.112
513	3.166
502	3.260
483	3.461

k .10 5
626
639
665
761
774
802
812
825
826
832
840
855
866
882
895
906
911
917
921
920
917
918
922
926
926
926
925
926
921
921
919
918
920
919
925
922
923
916
910
911
882
879
873
874
877
878
877
869
867
864
860
857
862
867
864
873
879
883
882
881
893
901
903
903
906
908
937
943
947
947
948
947
946
902
872
858
836
824
810
783

EXPERIENCE 28

$[H_2]_o$ = 0.25992

$[Br_2]_o$ = 0.09928

T = 566.0° K

TEMPS	ALPHA	V.10 3
5.0	0.018	
6.0	0.026	
8.0	0.033	4.147
10.0	0.041	4.016
12.0	0.050	3.916
14.0	0.057	3.801
18.0	0.074	3.643
21.0	0.085	3.554
26.0	0.102	3.447
31.0	0.118	3.369
41.0	0.148	3.259
51.0	0.179	3.182
61.0	0.212	3.111
71.0	0.243	3.033
81.0	0.276	2.940
91.0	0.307	2.832
101.0	0.334	2.712
111.0	0.362	2.590
121.0	0.388	2.471
131.0	0.414	2.358
141.0	0.436	2.251
151.0	0.459	2.150
161.0	0.479	2.055
171.0	0.500	1.966
181.0	0.521	1.883
191.0	0.540	1.807
201.0	0.556	1.734
211.0	0.573	1.664
221.0	0.589	1.595
231.0	0.609	1.526
241.0	0.622	1.457
251.0	0.637	1.390
261.0	0.650	1.326
271.0	0.664	1.265
281.0	0.677	1.206
291.0	0.689	1.153
301.0	0.701	1.109
311.0	0.711	1.075
321.0	0.722	1.051
331.0	0.732	1.027
341.0	0.742	1.006
351.0	0.751	0.978
361.0	0.762	0.942
364.0	0.765	0.921
368.0	0.769	0.888
375.2	0.773	0.838
376.3	0.775	0.829
378.0	0.777	0.820
382.5	0.780	0.794
388.5	0.785	0.763
391.0	0.787	0.753
401.0	0.795	0.712
411.0	0.803	0.673
421.0	0.808	0.639
431.0	0.815	0.607
441.0	0.822	0.578
451.0	0.827	0.551
461.0	0.833	0.526
471.0	0.837	0.503
481.0	0.842	0.482
491.0	0.848	0.460
521.2	0.862	0.407
551.2	0.876	0.363
611.2	0.897	0.299
701.2	0.924	0.225
791.2	0.942	0.166
851.2	0.951	0.136
911.2	0.961	0.107
1001.0	0.971	0.074
1151.0	0.980	0.045
1211.0	0.985	
1451.0	0.991	

k .10 4	m
374	5.447
443	4.591
431	4.725
423	4.815
438	4.643
431	4.725
434	4.692
431	4.715
425	4.789
420	4.850
405	5.022
404	5.035
410	4.966
416	4.894
425	4.788
433	4.691
435	4.668
441	4.611
445	4.567
449	4.516
450	4.504
454	4.465
455	4.457
458	4.424
463	4.370
465	4.354
463	4.348
467	4.331
468	4.322
476	4.238
475	4.246
477	4.226
479	4.213
481	4.189
483	4.173
484	4.154
486	4.142
486	4.134
487	4.124
488	4.112
490	4.098
492	4.081
495	4.048
497	4.028
497	4.027
496	4.038
498	4.020
499	4.009
498	4.015
499	4.006
500	4.004
501	3.992
502	3.977
501	3.991
501	3.987
503	3.966
502	3.972
502	3.977
500	3.994
499	3.994
501	3.976
501	3.972
504	3.946
503	3.953
506	3.910
505	3.914
504	3.919
510	3.865
515	3.810
506	3.881
517	3.785
493	4.001

k .10 5
369
437
424
415
429
421
422
419
411
404
388
383
385
388
393
397
396
398
399
400
398
399
397
397
399
398
397
396
395
400
398
397
397
397
397
397
397
396
396
396
396
396
398
400
400
398
399
400
399
400
400
400
401
399
399
400
399
399
397
397
398
398
401
402
411
419
426
441
465
486
519
548

EXPERIENCE 29

$[H_2]_o$ = 0.12471

$[Br_2]_o$ = 0.24573

T = 566.0° K

TEMPS	ALPHA	V.10 3
2.0	0.013	
3.0	0.019	
4.0	0.026	7.281
5.0	0.033	7.719
6.0	0.041	7.956
7.0	0.049	7.833
8.0	0.058	7.640
9.0	0.065	7.593
10.0	0.073	7.528
12.0	0.088	7.368
14.3	0.105	7.212
16.0	0.116	7.112
18.0	0.131	6.999
20.0	0.145	6.889
22.0	0.159	6.777
24.3	0.175	6.648
27.0	0.193	6.517
29.5	0.209	6.435
32.0	0.225	6.393
34.3	0.239	6.365
35.0	0.243	6.362
36.0	0.250	6.325
37.0	0.256	6.261
38.0	0.264	6.192
39.0	0.270	6.120
42.0	0.288	5.892
44.3	0.302	5.736
48.0	0.322	5.511
51.0	0.338	5.356
54.3	0.357	5.200
59.0	0.381	5.040
64.3	0.408	4.901
69.0	0.429	4.781
70.0	0.433	4.752
71.5	0.441	4.694
72.5	0.447	4.627
73.0	0.448	4.582
74.3	0.455	4.494
75.5	0.459	4.418
78.0	0.470	4.272
79.0	0.475	4.217
83.0	0.492	4.023
84.3	0.497	3.964
89.5	0.517	3.756
94.3	0.537	3.581
99.0	0.553	3.435
104.3	0.572	3.287
111.0	0.592	3.129
114.3	0.602	3.066
119.0	0.617	2.972
124.3	0.633	2.861
129.0	0.645	2.749
134.3	0.662	2.616
139.0	0.675	2.489
144.3	0.687	2.358
149.0	0.698	2.253
154.3	0.711	2.145
164.3	0.731	1.958
174.3	0.751	1.791
184.3	0.770	1.640
194.3	0.787	1.501
204.3	0.801	1.377
214.3	0.815	1.267
224.3	0.827	1.169
234.3	0.838	1.080
244.3	0.850	0.996
254.3	0.859	0.918
264.3	0.869	0.843
274.3	0.877	0.772
284.3	0.885	0.703
294.3	0.892	0.636
304.3	0.898	0.575
314.3	0.904	0.522
324.3	0.910	0.476
334.3	0.914	0.436
355.5	0.923	0.363
385.5	0.935	0.282
415.5	0.944	0.222
445.5	0.951	0.161
475.5	0.956	0.130
505.5	0.960	0.101
568.5	0.963	
697.0	0.977	

k .10 4	m
436	4.668
440	4.624
451	4.508
456	4.457
480	4.239
495	4.109
510	3.987
515	3.941
523	3.883
529	3.840
531	3.816
533	3.802
537	3.768
541	3.742
543	3.722
550	3.671
550	3.669
553	3.646
555	3.631
557	3.611
555	3.624
558	3.602
558	3.600
564	3.563
566	3.548
567	3.536
570	3.510
571	3.501
572	3.491
576	3.458
577	3.443
582	3.405
581	3.404
581	3.399
583	3.383
585	3.366
585	3.369
586	3.357
585	3.363
587	3.348
588	3.335
590	3.317
589	3.320
590	3.308
594	3.269
595	3.256
595	3.240
594	3.238
595	3.223
597	3.201
597	3.183
598	3.170
603	3.122
606	3.091
606	3.077
606	3.061
609	3.032
609	3.000
611	2.958
616	2.898
618	2.848
619	2.813
619	2.777
620	2.741
621	2.700
624	2.638
624	2.598
626	2.547
628	2.494
630	2.438
630	2.397
631	2.351
631	2.310
631	2.263
630	2.231
628	2.166
631	2.006
629	1.903
627	1.793
618	1.772
613	1.717
566	2.176
572	1.630

k .10 5
638
644
659
666
699
720
741
748
758
764
766
767
771
774
776
784
781
783
783
784
781
784
784
790
792
791
794
791
790
793
791
793
789
789
790
793
792
793
790
791
792
792
790
787
790
788
786
781
781
781
780
778
782
784
782
781
782
779
778
778
780
779
780
781
783
782
782
781
781
779
775
777
773
769
758
750
692
694

EXPERIENCE 30

$[H_2]_o$ = 0.26241

$[Br_2]_o$ = 0.12787

T = 566.0° K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$
2.0	0.019	
3.0	0.029	
4.0	0.044	17.736
5.0	0.065	18.190
6.0	0.082	18.802
7.0	0.100	19.023
8.0	0.120	19.060
9.0	0.140	19.089
10.0	0.160	19.038
11.0	0.178	18.892
12.0	0.198	18.718
13.4	0.226	18.384
14.0	0.235	18.172
15.0	0.252	17.789
15.5	0.261	17.518
16.0	0.271	17.244
17.0	0.291	16.723
18.0	0.306	16.215
20.0	0.339	15.286
22.0	0.367	14.475
23.4	0.390	13.963
26.0	0.425	13.077
28.5	0.458	12.305
31.0	0.488	11.584
33.4	0.518	10.922
36.5	0.551	10.112
40.0	0.587	9.289
43.4	0.623	8.576
49.0	0.668	7.540
53.4	0.706	6.862
59.0	0.740	6.119
69.0	0.800	4.992
73.4	0.824	4.522
79.0	0.846	3.942
83.4	0.864	3.428
89.0	0.880	2.878
92.0	0.892	2.599
93.4	0.896	2.454
103.4	0.920	1.845
113.4	0.937	1.422
123.4	0.949	1.140
133.4	0.962	0.908
143.4	0.971	0.746
153.4	0.976	0.605
163.4	0.981	0.486
173.4	0.989	0.404
183.4	0.991	0.246
193.4	0.993	0.143
203.4	0.997	
229.8	0.997	

$k.10^4$	m
291	6.989
302	6.737
344	5.927
410	4.963
436	4.661
460	4.414
485	4.181
509	3.986
528	3.834
541	3.738
556	3.631
576	3.490
578	3.478
582	3.452
586	3.425
594	3.375
607	3.288
608	3.282
617	3.217
618	3.203
626	3.154
630	3.119
632	3.092
633	3.069
638	3.027
638	3.006
640	2.972
647	2.909
644	2.882
653	2.790
649	2.767
660	2.599
668	2.491
669	2.420
676	2.309
676	2.239
687	2.107
691	2.053
703	1.788
715	1.510
715	1.318
747	0.785
776	0.233
788	-0.154
819	-0.808
965	-3.021
1020	-4.188
1065	-5.281
1373	-10.437
1382	-12.456

$k.10^4$
94
98
111
132
140
147
154
161
167
170
174
180
180
181
181
184
187
187
188
187
189
188
188
187
187
185
184
184
180
180
177
174
174
172
172
169
170
170
169
167
163
164
165
163
164
178
181
182
207
197

EXPERIENCE 31

$[H_2]_o = 0.35193$

$[Br_2]_o = 0.04702$

$T = 566.0°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$
2.0	0.010	
2.5	0.015	
3.0	0.018	12.763
4.0	0.032	14.091
5.0	0.047	14.991
6.0	0.062	15.245
7.0	0.077	15.272
8.0	0.092	15.496
9.0	0.112	15.582
10.0	0.125	15.669
11.0	0.141	15.775
11.5	0.148	15.879
12.0	0.156	15.933
12.5	0.166	15.912
13.0	0.172	15.828
14.0	0.189	15.586
15.0	0.206	15.231
16.0	0.222	14.890
17.0	0.238	14.624
18.0	0.251	14.449
19.0	0.263	14.317
20.0	0.275	14.164
21.0	0.293	13.938
22.0	0.306	13.633
23.0	0.323	13.262
24.0	0.335	12.897
25.0	0.347	12.582
26.0	0.360	12.341
27.0	0.371	12.107
29.5	0.399	11.462
30.0	0.408	11.272
31.0	0.419	10.940
32.0	0.431	10.595
33.0	0.440	10.319
34.0	0.451	10.115
35.0	0.459	9.938
37.0	0.480	9.646
39.0	0.498	9.410
41.0	0.517	9.202
43.0	0.536	8.988
45.0	0.555	8.762
47.0	0.572	8.486
48.0	0.580	8.320
50.0	0.597	7.997
51.0	0.604	7.819
52.5	0.618	7.563
54.0	0.629	7.301
57.0	0.650	6.813
60.0	0.672	6.353
63.0	0.691	5.932
66.0	0.710	5.540
70.0	0.732	5.067
74.0	0.751	4.635
78.0	0.770	4.238
83.0	0.792	3.781
89.0	0.816	3.293
95.0	0.838	2.869
104.0	0.865	2.354
116.0	0.892	1.819
130.0	0.921	1.346
145.0	0.939	0.981
160.0	0.953	0.682
180.0	0.967	0.408
190.0	0.971	0.268
220.0	0.978	
255.0	0.981	

$k.10^4$	m
176	11.540
211	9.662
220	9.240
288	7.072
348	5.851
382	5.324
412	4.936
433	4.702
470	4.320
476	4.268
493	4.112
496	4.091
502	4.035
516	3.923
516	3.920
531	3.808
545	3.701
557	3.620
566	3.557
567	3.542
569	3.532
569	3.527
583	3.432
586	3.414
596	3.345
598	3.328
600	3.314
603	3.295
603	3.288
604	3.272
611	3.227
612	3.222
613	3.198
613	3.203
615	3.190
612	3.202
614	3.182
613	3.176
616	3.154
618	3.131
621	3.102
623	3.081
623	3.076
625	3.053
625	3.045
629	3.012
630	2.998
631	2.972
635	2.932
636	2.905
639	2.863
640	2.831
638	2.813
640	2.769
642	2.719
646	2.640
652	2.538
657	2.416
660	2.264
681	1.912
686	1.661
695	1.361
718	0.780
717	0.627
692	0.462
647	0.649

$k.10^4$
49
58
61
80
96
105
113
118
128
129
133
134
135
139
139
142
145
148
150
150
150
149
152
152
155
155
155
155
155
154
155
155
153
154
154
153
153
152
152
151
151
151
150
150
150
150
149
149
148
147
147
145
144
143
141
140
139
137
135
134
131
128
126
124
115
105

EXPERIENCE 32

$[H_2]_o = 0.35515$

$[Br_2]_o = 0.06536$

$T = 566.0°$ K

TEMPS	ALPHA	$V.10^3$
1.0	0.008	
2.0	0.017	
3.0	0.026	11.571
4.0	0.038	12.804
5.0	0.051	13.716
6.0	0.066	14.156
7.0	0.079	14.124
8.0	0.096	14.330
9.0	0.111	14.412
10.0	0.126	14.424
11.0	0.139	14.380
12.0	0.151	14.292
13.0	0.169	14.158
14.0	0.182	13.974
15.0	0.196	13.751
16.0	0.211	13.504
17.0	0.224	13.250
18.0	0.236	13.001
19.0	0.251	12.779
20.0	0.263	12.566
21.0	0.275	12.336
22.0	0.288	12.082
23.0	0.300	11.780
24.0	0.311	11.464
24.5	0.317	11.305
25.0	0.324	11.182
26.0	0.333	10.968
27.0	0.345	10.821
28.0	0.356	10.717
29.0	0.365	10.638
30.0	0.377	10.543
31.0	0.387	10.434
32.0	0.398	10.313
34.0	0.419	10.050
36.0	0.441	9.771
38.0	0.460	9.496
40.0	0.479	9.229
42.0	0.496	8.973
44.0	0.514	8.730
46.0	0.532	8.495
48.0	0.549	8.267
50.0	0.566	8.043
52.0	0.582	7.820
54.0	0.597	7.594
56.0	0.612	7.369
58.0	0.628	7.140
60.0	0.642	6.902
62.0	0.656	6.653
64.0	0.669	6.392
66.0	0.682	6.121
68.0	0.694	5.850
70.0	0.707	5.599
72.0	0.718	5.373
74.0	0.728	5.167
76.0	0.738	4.986
78.0	0.747	4.824
80.0	0.759	4.656
81.0	0.761	4.563
82.0	0.767	4.471
84.0	0.776	4.300
86.0	0.784	4.135
88.0	0.793	3.980
90.0	0.802	3.832
94.0	0.816	3.553
96.0	0.822	3.408
98.0	0.830	3.264
101.0	0.840	3.049
104.0	0.851	2.839
107.5	0.859	2.611
110.0	0.866	2.456
114.5	0.878	2.206
119.5	0.889	1.963
124.5	0.898	1.751
129.5	0.908	1.571
134.5	0.916	1.411
144.5	0.930	1.155
154.5	0.941	0.955
164.5	0.951	0.795
174.5	0.959	0.676
184.5	0.966	0.590
214.5	0.982	0.397
244.5	0.991	0.310
254.5	0.994	0.192
264.5	0.997	0.108
274.5	0.998	
304.5	0.999	

$k.10^4$	m
284	7.155
298	6.828
311	6.538
347	5.870
372	5.469
402	5.063
413	4.922
445	4.570
459	4.432
473	4.288
477	4.250
480	4.226
499	4.064
503	4.026
509	3.974
518	3.900
521	3.873
523	3.862
529	3.812
531	3.796
533	3.777
536	3.748
538	3.738
539	3.725
540	3.714
543	3.693
540	3.713
542	3.696
544	3.681
540	3.703
544	3.676
544	3.668
547	3.647
549	3.627
553	3.587
555	3.567
557	3.551
557	3.539
559	3.519
562	3.493
564	3.471
567	3.442
568	3.423
568	3.413
572	3.382
575	3.344
576	3.328
579	3.299
580	3.283
583	3.253
585	3.229
588	3.191
588	3.183
588	3.168
590	3.144
589	3.143
594	3.092
591	3.108
593	3.081
594	3.062
594	3.052
598	3.009
600	2.976
601	2.939
601	2.929
604	2.890
607	2.838
612	2.771
610	2.757
613	2.716
618	2.627
620	2.567
622	2.500
626	2.409
629	2.330
635	2.162
643	1.959
654	1.712
665	1.445
681	1.103
762	-0.500
912	-3.482
997	-5.164
1262	-9.929
1415	-13.078
1612	-18.660

$k.10^4$
80
84
88
97
104
112
115
123
127
131
131
132
137
137
139
141
141
141
143
143
143
143
143
143
144
144
143
143
143
142
143
143
143
143
142
142
142
142
142
142
141
141
141
141
141
141
141
140
141
140
140
139
139
139
138
138
138
137
138
138
137
136
136
136
136
135
135
135
134
133
133
132
131
130
130
130
130
134
145
151
173
182
189

EXPERIENCE 33

$[H_2]_o = 0.36041$

$[Br_2]_o = 0.06520$

$T = 566.0°$ K

A P P E N D I C E IV

ANALYSE DES TRAVAUX DE J. SULLIVAN

La synthèse du gaz bromhydrique est un sujet revenu d'actualité à la suite du mémoire publié récemment sur cette question par SULLIVAN {18}. Cet auteur a étudié la réaction photochimique et proposé un mécanisme radicalement différent de celui admis jusqu'ici. On estimait, en effet, que le mécanisme de la synthèse photochimique était pratiquement le même que celui de la synthèse thermique, seule la première étape étant modifiée :

$$Br_2 + h\nu \xrightarrow{k'_1} 2\,Br$$

et la loi de vitesse ayant alors une expression :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\,k_2\,(k'_1 / k_6)^{1/2}\,I_o^{1/2}\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{[M]^{1/2}\,\left(1 + \frac{k_4\,[HBr]}{k_3\,[Br_2]}\right)}$$

I_o : intensité lumineuse incidente

$[M]$: concentration des espèces moléculaires ou atomiques présentes dans le réacteur, pouvant être assimilée à la pression si les effets de parois sont négligeables

très voisine de celle que nous venons d'étudier[(a)]. SULLIVAN remettant en question la validité de cette expression, transposée de la synthèse thermique à la synthèse photochimique, on peut se demander, en inversant le raisonnement, si le nouveau mécanisme qu'il propose - convenablement modifié - ne pourrait pas également s'appliquer à la réaction réalisée par voie thermique.

L'étude de SULLIVAN sur la synthèse photochimique d'HBr fait suite à plusieurs travaux antérieurs de ce même auteur sur la synthèse thermique et photochimique d'HI, dont nous devons tout d'abord présenter l'essentiel.

I) RECHERCHES SUR LA REACTION $H_2 + I_2$

La cinétique des réactions de synthèse et de décomposition du gaz iodhydrique a fait l'objet, on le sait, de très nombreuses études. BODENSTEIN {1}, le premier, a montré à la fin du siècle dernier que ces deux réactions obéissaient à une loi du second ordre et que, de plus, la constante d'équilibre était égale au rapport des constantes de vitesse. D'autres auteurs ont, par la suite, confirmé ce résultat, de telle sorte que pendant longtemps on a admis un mécanisme bimoléculaire simple :

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$$

$$2\ HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Toutefois, dès 1930, KASSEL {8} fit observer que le coefficient de température de l'énergie d'activation découlant des mesures de BODENSTEIN était anormalement élevé. On constate, en outre, qu'en portant

(a) *Cette loi cinétique s'appuie sur toute une série de travaux qui en ont confirmé différents aspects. Citons, outre l'expérimentation la plus ancienne (1924) due à BODENSTEIN et LÜTKEMEYER {2}, celles de BODENSTEIN et JUNG {3}, de ARMOUR et LUDLAM {4}, de BRIERS et CHAPMAN {5}, de JOST et JUNG {6}, de JOST {7}, de RITCHIE {9}, et enfin de HILFERDING et STEINER {10}. Comme on le voit, la base expérimentale est beaucoup plus large dans le domaine de la photochimie que dans celui de la synthèse thermique.*

le logarithme de la constante de vitesse en fonction de 1/T on n'obtient pas une droite dans tout le domaine de température exploré. Aussi, BENSON et SRINIVASAN {13} ont émis,en 1955, l'hypothèse d'un mécanisme plus complexe faisant intervenir un processus en chaîne. SULLIVAN s'est depuis lors efforcé d'apporter la preuve expérimentale de l'existence d'un mécanisme de ce type.

Dans son premier mémoire {14},en 1959, SULLIVAN étudie la réaction de synthèse du gaz iodhydrique dans le domaine de température 533° K - 738° K, en faisant varier de manière importante les proportions respectives d'iode et d'hydrogène en présence. Dans cette expérience, comme dans les suivantes d'ailleurs {15, 16}, il ne détermine pas la vitesse de la réaction, mais seulement la quantité d'hydrogène restant au bout d'un temps t.Supposant *a priori* que le mécanisme réactionnel est le suivant :

I_2	$\rightleftharpoons$	2 I
$H_2 + I_2$	$\overset{\kappa 1}{\rightarrow}$	2 HI
2 HI	$\overset{\kappa 2}{\rightarrow}$	$H_2 + I_2$
$I + H_2$	$\overset{\kappa 3}{\rightarrow}$	HI + H
H + HI	$\overset{\kappa 4}{\rightarrow}$	H_2 + I
$H + I_2$	$\overset{\kappa 5}{\rightarrow}$	HI + I
I + HI	$\overset{\kappa 6}{\rightarrow}$	I_2 + H

il développe un calcul classique dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire, calcul qui lui donne après intégration la concentration des éléments à un instant t quelconque. L'expression fait intervenir les concentrations initiales et les constantes de vitesse des réactions ci-dessus. Comme ces dernières sont, en fait, les inconnues recherchées, il applique à leur détermination une méthode de moindres carrés. A cet effet, il choisit comme paramètres κ_1, κ_3 et le rapport κ_4/κ_5, éliminant κ_2 et κ_6 par le biais des constantes d'équilibre de dissociation de I_2 et de HI. Il obtient, ainsi, un paramètre κ_1 effectivement constant à température donnée ; κ_3, par contre, varie assez fortement (30 %) et aucune valeur significative ne peut être donnée au rapport κ_4/κ_5. En étendant le domaine étudié vers les hautes

températures (800° K) et en raffinant le procédé de calcul, la méthode restant malgré tout la même, SULLIVAN {15} a montré en 1962 que ce rapport est vraisemblablement constant. Cependant, les temps de réaction utilisés par l'auteur sont tels qu'une proportion importante (> 20 %)d'HI est déjà formée au moment de la mesure. La phase initiale du phénomène échappe donc totalement à l'analyse et n'est pas confrontée aux hypothèses.

Au terme de son étude, SULLIVAN estime que le mécanisme atomique, négligeable à 600° K, intervient au cours de la synthèse d'HI dans les proportions suivantes :

10 % à 633° K
27 % à 738° K
95 % à 800° K

le reste étant attribuable à la réaction bimoléculaire.

Toutefois, la méthode heuristique adoptée par SULLIVAN suscite, à notre avis, quelques réserves :

- le choix *a priori* d'un mécanisme réactionnel complexe. On fait ainsi intervenir plusieurs paramètres, ajustables de manière à obtenir le meilleur accord possible.
- l'intégration de l'équation différentielle établie dans le cadre de l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Cette intégration est illégitime sur le plan des principes. Notre propre travail sur la synthèse d'HBr a montré qu'elle pouvait, aussi, être récusable en pratique.

Certes, au fur et à mesure que la température augmente, la dissociation de l'iode en atomes est plus importante. On peut donc logiquement prévoir l'intervention peu à peu croissante de ceux-ci dans la formation de la molécule d'HI. Qualitativement, le résultat de SULLIVAN est par conséquent tout à fait raisonnable. Cependant, les expériences qu'il a réalisées, et la manière dont il a conduit son analyse, ne permettent pas, nous semble-t-il, d'acquérir une complète certitude quant au mécanisme selon lequel se déroule cette synthèse.

Dans un mémoire ultérieur {17}, SULLIVAN reprend la question, après avoir remarqué que les expériences précédentes ne permettent pas de distinguer entre les deux réactions :

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$$

$$H_2 + 2I \rightarrow 2\,HI$$

si l'on admet que l'équilibre :

$$I_2 \rightleftharpoons 2I$$

est réalisé. Ces deux réactions conduisent, en effet, dans ces conditions, à la même loi de vitesse :

$$\frac{d[HI]}{dt} = K\,[H_2]\,[I_2]$$

Il opère donc de manière différente, en produisant les atomes d'iode par voie photochimique, à une température assez basse (418° K à 520° K) pour que le mécanisme en chaîne, dont il pense avoir démontré l'existence, n'intervienne pas. Il détermine ainsi les paramètres d'ARRHENIUS de la constante de vitesse de la seconde réaction et les compare à ceux obtenus à plus haute température. Comme il y a identité, SULLIVAN en conclut que c'est la seconde réaction qui se produit dans la synthèse thermique,et non pas la réaction bimoléculaire. Autrement dit, la synthèse photochimique du gaz iodhydrique met en jeu la réaction triparticulaire :

$$H_2 + 2I \rightarrow 2\,HI$$

Dans la synthèse thermique, cette réaction intervient également et il s'y surajoute au-dessus de 600° K le mécanisme en chaîne rapporté précédemment. La réaction de synthèse n'est donc jamais bimoléculaire.

Après cette étude complémentaire, SULLIVAN conclut donc que la synthèse de la molécule d'HI se fait par la réaction triparticulaire ci-dessus. Pourquoi n'en serait-il pas de même pour HBr ?

Cette voie n'ayant pas été explorée par ses prédécesseurs, l'auteur s'y engage, et renouvelle sur le brome {18} le travail qu'il vient de réaliser sur l'iode.

II) RECHERCHES SUR LA REACTION H_2 + Br_2

Transposant le résultat précédent, SULLIVAN fait donc appel à la même réaction fondamentale[(a)] :

$$2\ Br + H_2 \rightarrow 2\ HBr$$

liée à la réaction de décomposition de la molécule Br_2 :

$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2\ Br$$

et à deux réactions de recombinaison des atomes Br :

$$2\ Br + Br_2 \rightarrow 2\ Br_2$$

$$2\ Br + H_2 \rightarrow Br_2 + H_2$$

A partir de cet ensemble, il établit la loi de vitesse suivante :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k' \frac{E_a [H_2]}{[Br_2] + m'[H_2]}$$

E_a : énergie lumineuse absorbée à l'instant t

dont l'expression est très différente, nous le voyons, de celle de la page235. Pour vérifier cette équation, SULLIVAN a réalisé deux séries d'expériences, l'une à 273° K, l'autre à 298° K. Puis il a comparé les quantités d'HBr mesurées et calculées par la formule ci-dessus au bout d'un certain temps t. Il en conclut que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions théoriques, et que, par conséquent, cette expression et le mécanisme correspondant sont satisfaisants. Ainsi, d'après SULLIVAN, la synthèse du gaz

(a) *avec quelques variantes possibles dont nous ne parlons pas ici pour ne pas alourdir l'exposé.*

bromhydrique par voie photochimique se fait par un mécanisme triparticulaire, mécanisme qui doit également intervenir dans la synthèse thermique. Si l'on admet les conclusions de cet auteur, le schéma réactionnel que l'on doit retenir serait donc le suivant :

$$Br_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} 2\,Br$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$$

$$H_2 + 2\,Br \xrightarrow{k_5} 2\,HBr$$

Ce mécanisme conduit à la loi de vitesse :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2\,k_2\,\sqrt{K}\,\frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \dfrac{k_4\,[HBr]}{k_3\,[Br_2]}} + 2\,k_5\,\sqrt{K}\,[H_2][Br_2]$$

qui comporte, simplement, un terme supplémentaire par rapport à celle que nous avons étudiée. Dans son mémoire, SULLIVAN signale que l'accord subsiste, malgré tout, avec les résultats expérimentaux de BODENSTEIN et LIND, la réaction en chaîne étant prépondérante.

Cependant, compte tenu des données beaucoup plus nombreuses dont nous disposons à la suite de nos travaux,il paraît intéressant de vérifier si l'équation ci-dessus n'est pas plus satisfaisante que celle de BODENSTEIN et LIND. En face de ce problème, on peut adopter deux attitudes.

Dans une première étape, la formule de SULLIVAN peut être considérée comme une équation de paramétrage. Comportant un paramètre de plus que la formule de BODENSTEIN et LIND, elle doit sûrement conduire à un meilleur accord pour chaque isotherme. La seule méthode, aisément applicable à la détermination des trois paramètres mis en jeu, est celle des moindres carrés. Toutefois, celle-ci ne peut être utilisée que dans la mesure où les erreurs sont aléatoires, c'est-à-dire au niveau d'une formule intégrale faisant intervenir les grandeurs expérimentales brutes α et t. Or, bien que l'équation différentielle envisagée ne semble pas très complexe, son intégration se révèle problématique, de telle sorte qu'aucune analyse ne peut être poursuivie en ce sens.

En fait, compte tenu de la manière dont elle a été établie, il est préférable de considérer l'équation de SULLIVAN comme une loi de vitesse,et de lui appliquer, à ce titre, un traitement analogue à celui développé pour l'équation de BODENSTEIN et LIND (voir IIIème partie, chapitre IV). La réponse est alors immédiate. En effet, au cours de l'étude effectuée sur cette dernière, nous n'avons jamais observé la déviation systématique à laquelle on aurait dû aboutir si un terme complémentaire avait été négligé (consulter les figures III-16, page166, à III-21, page167). Par conséquent, ce terme, s'il existe, n'est pas quantitativement décelable à la précision de nos mesures. Nos travaux n'apportent donc ni infirmation, ni confirmation du résultat de SULLIVAN.

Ceci n'a d'ailleurs rien de surprenant. En effet, à partir de la valeur de κ_5 obtenue par SULLIVAN (et en admettant avec l'auteur que l'énergie d'activation de la réaction triparticulaire est nulle) et de nos propres résultats, on peut calculer qu'à l'origine le rapport entre les deux termes de sa loi de vitesse est de l'ordre de 10^3 à 539° K. Autrement dit, à cette température, sur mille molécules d'HBr formées, une seule le serait par le choc triple proposé par SULLIVAN. Dès lors, il est évident que nos travaux ne peuvent apporter aucune confirmation du résultat de SULLIVAN.

- BIBLIOGRAPHIE -

{1} M. BODENSTEIN
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 13, 56, (1894)
, 22, 1, (1897)
, 29, 295, (1899)

{2} M. BODENSTEIN et H. LÜTKEMEYER
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 114, 208, (1925)

{3} M. BODENSTEIN et G. JUNG
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 121, 127, (1926)

{4} R.W. ARMOUR et E.B. LUDLAM
Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 49, 91, (1928)

{5} F. BRIERS et D.L. CHAPMAN
Journal of the Chemical Society,1802, (1928)

{6} W. JOST et G. JUNG
Zeitschrift für Physikalische Chemie, B2, 83, (1929)

{7} W. JOST
Zeitschrift für Physikalische Chemie, B3, 95, (1929)

{8} L.S. KASSEL
Proceedings of the National Academy of Sciences of U.S., 16, 358, (1930)

{9} M. RITCHIE
Proceedings of the Royal Society of London, A146, 828, (1934)

{10} K. HILFERDING et W. STEINER
Zeitschrift für Physikalische Chemie, B30, 399, (1935)

{11} A.H. TAYLOR et R.H. CRIST
Journal fo the American Chemical Society, 63, 1377, (1941)

{12} N.F.H. BRIGHT et R.P. HAGERTY
Transactions of the Faraday Society, 43, 697, (1947)

{13} S.W. BENSON et R. SRINIVASAN
Journal of Chemical Physics, 23, 200, (1955)

{14} J.H. SULLIVAN
Journal of Chemical Physics, 30, 1292, (1959)

{15} J.H. SULLIVAN
Journal of Chemical Physics, 36, 1925, (1962)

{16} J.H. SULLIVAN
Journal of Chemical Physics, 39, 3001, (1963)

{17} J.H. SULLIVAN
Journal of Chemical Physics, 46, 73, (1967)

{18} J.H. SULLIVAN
Journal of Chemical Physics, 49, 1155, (1968)

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1970

Le Président du Conseil Transitoire de Gestion,

A. MARCHAND